

SÉRIE A, N° 3155

N° D'ORDRE :

4027

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES GUIOCHON

1^{re} THÈSE. — LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU NITRATE
D'AMMONIUM PUR. ACTIONS CATALYTIQUES DE
DIVERS COMPOSÉS MINÉRAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE.....	<i>Président.</i>
JACQUINOT.....	} <i>Examineurs.</i>
PANNETIER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



SÉRIE A, N° 3155
N° D'ORDRE :
4027

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES GUIOCHON

1^{re} THÈSE. — LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU NITRATE
D'AMMONIUM PUR. ACTIONS CATALYTIQUES DE
DIVERS COMPOSÉS MINÉRAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE.....	<i>Président.</i>
JACQUINOT.....	} <i>Examineurs.</i>
PANNETIER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUENEY	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THIELLIER	T	Physique du Globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUELET	T	Chimie organique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécu- laire.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres orga- nisés.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie	TRILLAT	T	Microscopie et diffrac- tion électronique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
WYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physi- que céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY	T	Physique de l'atmo- sphère.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.)
PIVETEAU	T	Paléontologie.	HOCART	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.)
FAYARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	GUINIER	T	Physique génér. (P.C.B.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Physiologie comparée.
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHROSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	NORMANT	T	Chimie organ. (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathémati- ques.
M. MORAND	T	Enseignement de Phys.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRIKH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Biologie maritime.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales

PROFESSEURS (suite).

LELONG	T	Mathématiques générales.	LEDERER	T	Chimie biologique.
DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques
EDRESMANN	T	Topologie algébrique.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
GLANCEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).
GODEMENT	T	Mathémat. (S.P.C.N.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
E. ROCH	T	Géologie.	OLMER	T	Energétique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	ROUAULT	T	Physique (Enseignem.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BARCHIEWITZ		Chimie physique.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	BUSER		Biologie animale (P.C.B.)
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.)
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CASTAING		Physique générale.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	CURIEN		Minéralogie et cristallog.
SOUCHAY		Chimie générale (P.C.B.).	MOYSE		Physiologie végétale.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	NOIROT		Evolution des êtres organisés.
BRUSSET		Chimie minérale.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	POSSOMPÈS		Biologie animale (P.C.B.).
LENORMANT		Physiologie.	PULLMAN		Chimie théorique.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	TONNELAT		Biologie phys.-chimique.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	VILLE		Econométrie.
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
			BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).

Secrétaire Général Ch. MONIER.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de l'Ecole Polytechnique, sous la direction de M. le Professeur Léon Jacqué. Qu'il trouve ici le témoignage de mon affection et de ma gratitude.

Je remercie M. le Professeur Laffitte pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et les conseils qu'il m'a donnés.

MM. Lelong, Cholin et Bricard, du Syndicat Professionnel de l'Industrie des Engrais Azotés, m'ont en toutes circonstances aidé et encouragé. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Qu'il me soit également permis de remercier M. Préau pour sa collaboration dévouée à la réalisation de ce travail qui doit beaucoup à son ingéniosité et à son adresse.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui m'ont aidé dans mes recherches et tout particulièrement à mes camarades du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Polytechnique et aux ingénieurs de la Société E. R. S. I. à Montrouge.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU NITRATE D'AMMONIUM PUR. ACTIONS CATALYTIQUES DE DIVERS COMPOSÉS MINÉRAUX (*)

Par GEORGES GUIOCHON

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Chapitre premier. — Méthodes et Instruments.

Chapitre II. — Étude de la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Chapitre III. — Étude de l'influence de quelques composés minéraux. .

Chapitre IV. — Étude de l'influence des composés halogénés.

Chapitre V. — Action des composés du chrome.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Le nitrate d'ammonium est produit annuellement par millions de tonnes, : c'est d'abord un excellent engrais qui apporte au sol l'azote nitrique et l'azote ammoniacal ; il entre d'autre part dans la composition de nombreux explosifs et de comburants pour fusées ; c'est, enfin, la matière première de départ pour fabriquer le protoxyde d'azote, utilisé comme anesthésique.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 9 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Mais ses propriétés oxydantes et explosives le rendent plus ou moins dangereux suivant les conditions dans lesquelles il est fabriqué, stocké, transporté, manutentionné.

Malgré les précautions prises, le nitrate d'ammonium est responsable de nombreux accidents, prenant l'allure de catastrophes nationales lorsqu'ils intéressent d'importantes masses de ce sel (parfois plusieurs milliers de tonnes). On compte une trentaine d'accidents graves : explosions, incendies suivis ou non d'explosion. Chacun d'eux pris isolément pourrait s'expliquer par la malchance, des coïncidences exceptionnelles, des maladresses ou des fautes. Mais l'ensemble montre bien que les précautions prises n'étaient pas toujours adéquates. Or, il faut bien constater que si certaines de ces précautions résultaient de réglementations empiriques sans fondement scientifique, d'autres avaient été édictées à la suite d'études scientifiques qui semblaient sérieuses. Par exemple, le tir à la mine dans les dépôts de nitrate d'ammonium, pris en masse du fait de la recristallisation causée par l'absorption d'eau, avait été autorisé en Allemagne à la suite de nombreuses expériences. Plusieurs dizaines de milliers de tirs ont été effectués à Oppau. Pourtant deux wagons ont explosé à Kriewald en 1922, à la suite d'un tir de mine.

Les travaux de Laffitte, de Cook et Talbot (15) et de quelques autres (5) ont, depuis, montré que la propagation d'une détonation ne se faisait que si la section offerte à son passage était suffisante ; sinon, il y a étouffement. Il faut un diamètre d'une quinzaine de centimètres dans le cas du nitrate d'ammonium, pour que la détonation se propage. Or, les expériences négatives évoquées plus haut avaient été faites avec des cartouches de diamètre bien inférieur.

Ceci doit inciter à la plus grande prudence dans l'interprétation ou l'extrapolation des expériences. Les phénomènes étudiés prennent une importance variable suivant les masses mises en jeu ; l'évacuation par conductivité thermique, de l'énergie dégagée, devient de plus en plus difficile quand la masse croît : on atteint ainsi plus aisément des températures internes dangereuses.

Il s'ensuit, certes, que l'extrapolation de résultats d'expériences réalisées sur des petits échantillons, de masses comprises entre 100 mg et quelques grammes par exemple, pour supputer le comportement de quelques milliers de tonnes, est assez aventureuse et ne peut que préparer des expériences à échelle intermédiaire.

Il est cependant essentiel de connaître les processus élémentaires pour essayer de comprendre les phénomènes d'ensemble. Or, quand il nous a été proposé de préciser les facteurs d'instabilité du nitrate d'ammonium, nous avons été frappés par les nombreuses contradictions qui apparaissent dans les données bibliographiques.

À l'échelle même du gramme, la façon dont se comporte le nitrate d'ammonium semblait très incomplètement connue.

Nos études ont donc commencé en cherchant à lever les contradictions les plus marquées ; nous avons pu montrer que la décomposition du nitrate d'ammonium pur se fait, en phase liquide, suivant un mécanisme simple ; à celui-ci viennent se superposer diverses réactions en phase gazeuse, dont l'importance dépend des conditions opératoires : d'où la complexité apparente et changeante des résultats globaux.

Nous avons également étudié l'influence sur la décomposition en phase liquide du nitrate d'ammonium de divers composés minéraux. Quelques-uns d'entre eux exercent une action accélératrice très marquée, spécialement les composés minéraux halogénés, les composés du chrome et du cobalt.

L'intérêt de ces réactions n'est pas seulement scientifique ; en effet, certaines de ces impuretés sont susceptibles d'être introduites dans le nitrate d'ammonium industriel, au cours de sa fabrication. Une limitation de ces divers types d'impuretés est de nature à réduire certains des risques que comportent la fabrication et l'emploi du nitrate d'ammonium.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes et instruments.

Nous avons utilisé systématiquement, au cours de notre travail, plusieurs techniques pour étudier la variation de la vitesse de décomposition en fonction de nombreux paramètres (température, masse de nitrate d'ammonium, nature et concentration des impuretés), ainsi que la nature des produits dégagés par ces réactions. Nous décrivons ici les méthodes et les appareils mis en œuvre :

- thermogravimétrie,
- analyse thermique différentielle à température constante,
- chromatographie de gaz.

A. Thermogravimétrie. — Principe. — Le principe de la thermogravimétrie a été exposé pour la première fois par Guichard (*Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 62, 251, 381).

Il consiste à enregistrer en fonction du temps le poids d'un échantillon du corps étudié, placé dans un four (24). A partir de la courbe de variation de poids, on peut calculer la vitesse instantanée de transformation (vitesse de perte de poids dans le cas d'une décomposition). Si l'on connaît la température de l'échantillon au moment où l'on a mesuré sa vitesse de décomposition, on peut entreprendre une étude cinétique de la réaction.

Il faut donc pouvoir discerner ce qui, dans la vitesse de perte de poids, correspond à la réaction étudiée : il peut en effet y avoir superposition de plusieurs phénomènes. Dans le cas du nitrate d'ammonium pur, la perte de poids est provoquée à la fois par la décomposition et par l'évaporation. Pour pouvoir séparer ces phénomènes, nous avons toujours opéré à température constante.

Mesure de la vitesse de perte de poids. — Nous avons utilisé la thermo-balance Adamel, système Chevenard, à enregistrement graphique, dans laquelle le fléau est suspendu à deux fils fins, ce qui assure une meilleure fidélité dans le temps, le creuset se trouvant placé dans un four situé au-dessus du fléau, ce qui limite l'action des courants de convection.

La mesure de la vitesse de perte de poids se fait par dérivation graphique à partir des enregistrements de variation du poids en fonction du temps. L'erreur graphique qui en résulte est à peu près constante, elle correspond à un angle indépendant des conditions de l'étalonnage, cette erreur est de 0,01 mg/minute pour une vitesse de déroulement de papier de 10 cm/heure, la plus fréquemment utilisée. La sensibilité de la balance est de 0,5 mg et la vitesse de perte de poids minimale détectable de 0,0003 mg/minute.

Mesure de la température. — La mesure de la température se fait grâce à un thermo-couple en chromel-alumel, soigneusement étalonné et périodiquement vérifié. Cette mesure est très importante. Elle

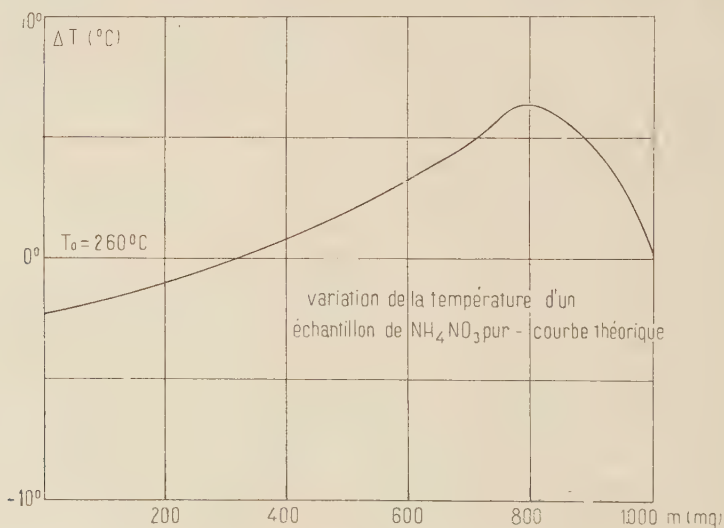


Fig. 1.

est très délicate car on ne mesure en général que la température du four où se trouve l'échantillon. Pour qu'elle coïncide avec celle de l'échantillon, il faut qu'il ne soit pas le siège de phénomènes thermiques trop importants ni surtout trop rapides. Nous avons essayé de faire le calcul théorique de la différence ΔT entre la température de l'échantillon et celle du four en tenant compte de la vitesse de décomposition et du coefficient de conductivité thermique du creuset, mesuré en étudiant sa loi d'échauffement et de refroidissement. Ce calcul conduit à des valeurs de ΔT qui, dans le cas d'échantillons de 200 mg de nitrate pur, sont inférieures à quelques degrés jusqu'à 280° C, ce que confirme l'expérience (fig. 1). Dans le cas de la décomposition accélérée par une impureté, nous ne devons pas tenir compte sans la plus grande prudence, de vitesses de décomposition dépassant 10 mg/minute, valeur encore faible : l'expérience confirme pourtant ces chiffres.

Préparation de l'échantillon. — C'est un point très important auquel nous avons apporté beaucoup de soin. Séché sous vide à température modérée et conservé sous vide, le nitrate d'ammonium est pesé quand il est introduit dans le creuset. Il est suffisamment hygroscopique pour absorber alors de petites quantités d'eau qu'il perd pendant sa mise en température. Le produit ainsi que les additions éventuelles sont très purs ⁽¹⁾. Le mélange est effectué au mortier sur des quantités assez importantes, conservées sous vide. Les proportions indiquées par la suite s'entendent en grammes pour 100 g de mélange final.

Les creusets utilisés sont des creusets en verre pyrex de différents diamètres, 16 mm en général. Ils sont munis d'un couvercle. Nous n'avons constaté aucune attaque, sauf dans l'étude des fluorures.

Conclusion. — Pour être bien sûr de ce que nous mesurons, nous avons recherché les diverses causes de perte de poids apparentes qui pourraient intervenir. Les variations de poussée d'Archimède dues à la disparition de l'échantillon remplacé par un égal volume d'air ou à la saturation de l'atmosphère du four en nitrate d'ammonium ne dépassent pas 0,2 mg et sont négligeables, même dans l'établissement d'un régime stationnaire. La poussée due à la réaction des gaz s'échappant du creuset est négligeable jusque vers 300°, dans le cas du nitrate d'ammonium pur. Mais cet effet croît très vite (en fonction du carré de la vitesse de décomposition). Il est responsable de la projection et de la chute du couvercle du creuset dans le cas de réactions très rapides, cas d'ailleurs

⁽¹⁾ Nous avons vérifié que nos réactifs correspondaient bien aux spécifications de l'*American Chemical Society (Reagents Chemicals, Washington, 1950)*. Le nitrate d'ammonium utilisé contient notamment moins de 5 p.p.m. d'halogènes (exprimés en Cl⁻) moins de 60 p.p.m. de HNO₃ libre et moins de 3 p.p.m. de métaux lourds.

où l'échantillon ne restant pas isotherme, la mesure de vitesse perd beaucoup de son intérêt.

La thermogravimétrie a été très largement utilisée et nous a fourni, dans de bonnes conditions de reproductibilité des essais, plusieurs milliers d'enregistrements sur l'interprétation desquels est basé ce travail.

B. Analyse thermique différentielle. — Principe. — Il consiste généralement à enregistrer la différence de température entre un témoin et la substance à analyser, en fonction de la température lentement croissante. Tant que la substance étudiée n'est le siège d'aucune transformation, cette différence est nulle. Elle cesse de l'être lorsqu'un effet thermique se manifeste dans le corps étudié, on observe alors une différence de température qui tend vers zéro lorsque la transformation est terminée. L'enregistrement présente ainsi un pic caractéristique, dont l'aire est liée à l'énergie de la transformation.

Quelques études d'analyse thermique différentielle ont été faites sur le nitrate d'ammonium par divers auteurs. Les pics obtenus après la fusion de ce sel ne signifient pas que la réaction démarre à une température fixe (qui serait d'ailleurs variable avec les conditions opératoires et les auteurs), mais que dans des conditions données, l'effet thermique commence à se manifester d'une façon appréciable aux environs de cette température.

Application. — Nous avons étudié plus particulièrement les réactions du nitrate d'ammonium avec les halogénures. Nous avons mis en évidence l'existence d'une période d'induction dont nous avons souvent mesuré la valeur par analyse thermique différentielle à température constante. Nous avons pour cela fait réaliser trois petits vases à double paroi, type Dewar, non scellés mais réunis à une prise de vide commune, ce qui permet de les porter rapidement à la température désirée et ensuite de bien les isoler thermiquement. Deux d'entre eux contiennent du nitrate d'ammonium pur et le troisième le mélange de sel et d'halogénure. L'un des témoins sert à l'analyse thermique différentielle, l'autre à la mesure et à la régulation de la température. L'enregistrement de la température différentielle se fait alors en fonction du temps (fig. 2).

L'aire des pics n'est pas utilisable dans ce cas pour étudier l'énergie de réaction car la réaction est violente : la capacité calorifique et le coefficient de conductivité thermique varient beaucoup. La fraction de la masse de l'échantillon qui a réagi ne peut d'ailleurs pas être estimée avec précision étant donné les débordements.

Par contre, nous avons pu ainsi réaliser une étude assez complète de la période d'induction des halogénures. Ce montage a également été utilisé avec de légères modifications pour l'étude de l'influence de l'in-

jection du chlore et de quelques autres corps dans le nitrate d'ammonium fondu.

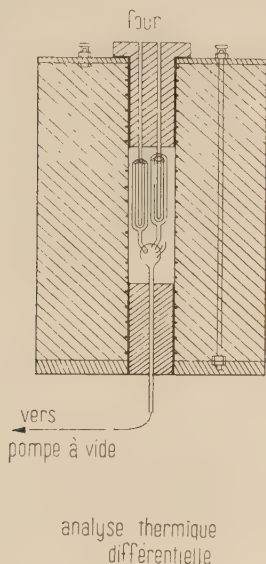


Fig. 2.

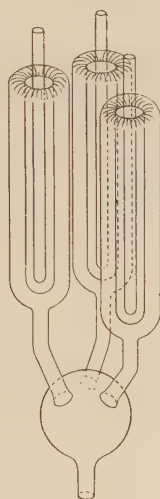


Fig. 2 bis.

C. Analyse des gaz. — Principe. — Nous avons analysé les gaz dégagés par la décomposition du nitrate d'ammonium pur ou en présence de diverses additions. Nous avons utilisé pour cela la chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet de séparer les divers constituants d'un mélange gazeux en le faisant passer, entraîné par un gaz inerte, sur un corps adsorbant dont l'affinité est différente pour chacun des constituants qui seront ainsi retenus plus ou moins longtemps dans la colonne d'adsorbant. Nous avons utilisé deux colonnes : l'une en gel de silice permet de séparer l'azote, l'oxyde azotique, le protoxyde d'azote et le peroxyde d'azote (l'oxygène n'est pas séparé de l'azote) ; l'autre, constituée de tamis moléculaire de $5 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾, sépare l'oxygène de l'azote mais adsorbe irréversiblement le protoxyde et le peroxyde d'azote. Ces deux colonnes ne permettent pas de doser l'eau qu'elles adsorbent. Le gaz porteur était l'hélium.

Réalisation. — Le prélèvement de gaz est particulièrement délicat. Il faut en effet éviter l'introduction de traces d'air et réduire au mini-

(¹) Zéolithes artificielles.

mun les réactions en phase gazeuse. Nous avons été conduits à réaliser un appareil dans lequel les gaz de la décomposition sont rapidement entraînés par un gaz inerte, trempés au contact d'une paroi froide sur laquelle se condensent les vapeurs de nitrate d'ammonium entraînées, puis recueillis sur le mercure ; ils sont ensuite injectés dans un appareil Perkin-Elmer.

La précision des mesures est de 2 p. 100 environ et la limite de sensibilité est probablement inférieure à 10^{-4} cm³ du gaz recherché, pour les gaz étudiés ici et dans nos conditions opératoires.

Nous avons pu ainsi effectuer diverses analyses de gaz sur de faibles échantillons, à des intervalles de temps assez rapprochés pour que nous puissions suivre l'évolution des produits dégagés par une réaction.

CHAPITRE II

Étude de la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Bibliographie. — La décomposition thermique du nitrate d'ammonium a fait l'objet de très nombreux travaux, en raison de son importance. Dans cette bibliographie nous allons exposer les principaux résultats et les contradictions qui apparaissent à la lecture des publications, dont certaines datent, il est vrai, de plus d'un siècle.

Études qualitatives. — Le nitrate d'ammonium pur fond à 169°6. On ne sait pas si le sel solide se décompose comme le liquide en protoxyde d'azote et eau. Il possède une forte tension de vapeur et la sublimation a parfois été confondue avec une décomposition :

— Le sel fondu se décompose suivant la réaction :



il se dissocie en même temps (27), (28) :



sans que l'on puisse dire si cette dissociation se produit avant l'évaporation ou au moment où elle a lieu. On constate seulement que la vapeur est entièrement dissociée. Il peut s'ensuivre des réactions en phase gazeuse entre l'acide nitrique et l'ammoniac, en particulier la réaction :



qui a parfois été donnée comme réaction de décomposition du nitrate d'ammonium, pour expliquer la présence d'acide nitrique et d'azote constatée dans les gaz dégagés. Remarquons que cette réaction est globalement la même que celle mise en évidence par P. Montagne dans la décomposition catalytique des solutions de nitrate d'ammonium (58).

Certains auteurs se sont demandé si le nitrate d'ammonium fondu se décomposait aux températures voisines du point de fusion. Ils ont cru possible de fixer une température de début de décomposition. Les déterminations qui en ont été faites varient de 170°C à 210°C . Seule pourtant la solidification pourrait interrompre le mécanisme, mais la vitesse de décomposition décroissant avec la température devient très faible dans ce domaine, si bien qu'elle peut passer inaperçue dans des expériences insuffisamment précises ;

— Aux températures élevées, supérieures, suivant les auteurs, à 260° ou 300°C , on a parfois constaté des explosions plus ou moins brutales. Il semble que l'on observe toujours un tel phénomène à une température plus ou moins élevée, lorsqu'on utilise des récipients clos et qu'on ne l'observe jamais en vase ouvert. S'agit-il d'un éclatement du vase sous la pression, d'une explosion spontanée de la phase liquide ou d'une explosion induite par la déflagration de mélanges gazeux inflammables produits par les réactions en phase gazeuse et contenant $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{NH}_3$? La question reste posée.

— La composition des gaz dégagés au cours de la décomposition est également controversée. A côté de l'eau et du protoxyde d'azote, on trouve de l'azote et des quantités, très variables avec les auteurs, d'oxyde azotique, de peroxyde d'azote, d'ammoniac et d'oxygène. La fraction condensée contient du nitrate d'ammonium et de l'acide nitrique. Lorsque, aux températures élevées, le nitrate d'ammonium est entièrement dissocié, le mélange gazeux obtenu serait explosif ; il est probablement aussi le siège de réactions entre N_2O , NH_3 et HNO_3 , lui-même dissocié.

Études quantitatives du phénomène. — Quelques-uns des mémoires les plus récents apportent des données quantitatives sur la décomposition du nitrate d'ammonium.

Wood et Wise (87) ont étudié entre 200° et 300° le comportement d'échantillons de 80 à 1 000 mg de sel enfermé en ampoules scellées puis chauffées à la température désirée. Au bout d'un temps donné, l'ampoule refroidie est brisée sous l'eau, l'acide nitrique libre et l'ion ammonium sont dosés chimiquement. Ce procédé évite l'appauvrissement du sel fondu en certains réactifs volatils qu'on peut chercher à y introduire (acide nitrique, ammoniac). Mais comme la pression maximum admissible dans une ampoule de verre est assez faible, il conduit à avoir une phase vapeur importante dont les réactions viendront se superposer à la décomposition et consommeront ces réactifs volatils, provoquant

l'acidification progressive du mélange, qui est probablement en grande partie imputable à la réaction (3). Les valeurs de vitesse de réaction ainsi obtenues semblent assez élevées.

M. A. Cook et M. Taylor Abegg (17) ont étudié la cinétique de décomposition par la méthode thermogravimétrique à l'aide d'un ressort spiral de quartz. Leurs expériences ont été réalisées entre 217° et 267° C et ont porté sur des masses comprises entre 123 et 178 mg. Pour tenir compte de l'évaporation du nitrate d'ammonium, ils ont mesuré les variations de pression en vase clos à diverses températures, d'où ils ont déduit la vitesse d'évaporation ; ceci est assez critiquable, car la vitesse d'évaporation est fonction de la différence entre la tension de vapeur et la pression partielle et dépend donc des nombreux facteurs fixant cette pression partielle, ainsi que de l'existence de parois froides dans le four.

A. J. B. Robertson (64) a étudié la vitesse de décomposition d'échantillons de 2 à 123 mg à des températures comprises entre 243° et 361° C. Il a mesuré les variations de pression des gaz dégagés par la réaction effectuée dans le vide, ce qui favorise l'évaporation, dont il n'a pas tenu compte dans ses mesures. Il reconnaît cette lacune et attribue à des réactions en phase gazeuse la formation de peroxyde d'azote observée à haute température.

On peut déduire d'un tableau annexe du mémoire de Shah et Oza des données numériques sur la vitesse de décomposition qu'ils n'ont pas calculée (68).

Les résultats ainsi obtenus font l'objet de la figure 3. Ils peuvent aussi se résumer dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I

	Shah et Oza (I)	Robertson (II)	Wood et Wise (III)	Cook et Taylor Abegg (IV)
Énergie d'activation cal/mole . . .	39 000 ± 3 000	40 500 ± 2 500	31 400	38 300 ± 300
Valeur de la vitesse de décomposition à 250° C, sec ⁻¹ .	0,00032	0,0010	14 c (1)	0,00022

Sauf Wood et Wise, ces auteurs sont d'accord pour affirmer que la réaction est du premier ordre.

(1) c étant la concentration en HNO₃ libre, soit pour une concentration de 6.10⁻⁵, k = 0,00084.

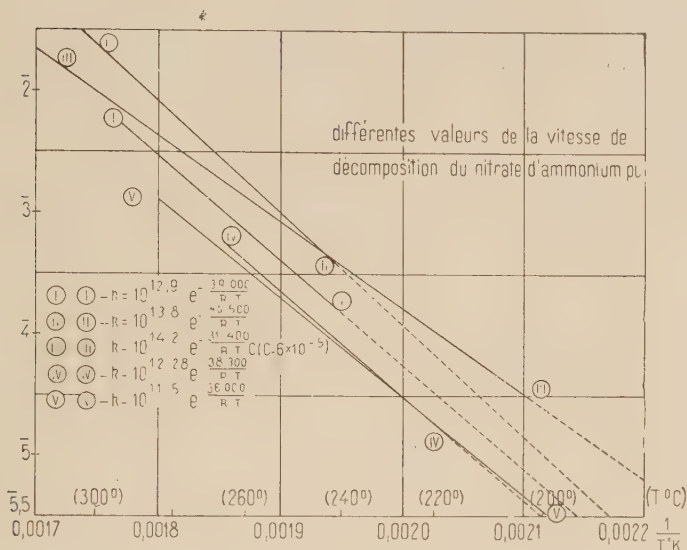
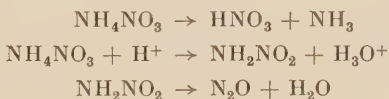


Fig. 3.

Mécanisme. — Ce problème a été assez peu étudié. Quelques expériences ont été faites sur des molécules marquées (31) (52). Elles n'ont guère donné qu'un résultat : les deux atomes d'azote de la molécule initiale de nitrate d'ammonium se retrouvent dans la molécule finale de protoxyde d'azote, ce qui impose la déshydratation en une ou deux étapes de la molécule et exclut la réaction d'ions NO_3^- et NH_4^+ ou de molécules HNO_3 et NH_3 .

Pour expliquer certaines anomalies de dosage de l'azote dans des composés organiques, Davis et Abrams (21) ont suggéré que la nitramide pouvait être un intermédiaire de cette déshydratation. Wood et Wise en ont tenu compte dans le mécanisme qu'ils proposent :



mécanisme qui sous-entend la dissociation ionique partielle de HNO_3 . Nous verrons plus loin ce qu'on peut en penser.

Conclusion. — Cette étude bibliographique fait apparaître de nombreuses contradictions, dues en partie à des imprécisions de langage. Elles portent notamment sur :

- la décomposition du sel solide ;
- l'existence d'une température de début de décomposition ;
- la vivacité de la réaction de décomposition du sel liquide, sa vitesse, la nature des gaz qu'elle dégage et la superposition éventuelle de réactions en phase gazeuse ;
- le comportement du nitrate d'ammonium à haute température.

Il importait donc de chercher à clarifier nos connaissances et à étendre le domaine dans lequel la cinétique de la décomposition du sel était à peu près connue.

Méthodes employées. — Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude thermogravimétrique (36). Les inconvénients dus à l'évaporation sont en effet compensés par l'absence de l'influence de la phase gazeuse sur le liquide ; de plus, si l'on opère sur une couche mince de sel fondu, les produits volatils seront plus rapidement et plus complètement évacués.

L'étude des enregistrements de la température prise dans le sel liquide en cours de décomposition nous a donné des indications sur le comportement à température élevée.

Enfin, diverses analyses de gaz faites dans un appareil conçu pour éliminer le plus possible les réactions en phase gazeuse nous ont donné d'intéressants résultats.

Résultats de la thermogravimétrie (1). — Nous avons enregistré à des températures constantes échelonnées entre 170° et 340° les variations de masse d'échantillons de masses initiales : 6 g dans des creusets de 22 et 34 mm de diamètre, 1 g et 0,2 g dans un creuset de 16 mm de diamètre, 200 mg et 50 mg dans des creusets de 9 et 5 mm de diamètre.

Interprétation des enregistrements. — L'étude des enregistrements, révèle dans ce cas, après une courte période de mise en régimes une vitesse de perte de poids qui décroît d'une manière continue et paraît tendre vers une limite non nulle à la disparition de l'échantillon (fig. 4).

Le dépouillement des enregistrements doit tenir compte de deux phénomènes : la décomposition et l'évaporation et chercher à les séparer dans la mesure où ils sont indépendants. La vitesse d'évaporation est fonction de la surface libre du liquide et de la différence entre la tension de vapeur du nitrate d'ammonium et sa pression partielle dans le four. Nous avons donc choisi des creusets cylindriques à fond plan, de façon que cette section soit constante. La pression partielle du nitrate

(1) Cf. Ch. I-A.

d'ammonium varie peu au cours d'une expérience, en raison de la condensation sur les parties froides du four. Une vitesse d'évaporation constante doit donc être assez rapidement atteinte (au cours d'une expérience portant sur 200 mg, 140 mg en moyenne sont vaporisés, il ne faut que 0,08 mg pour saturer l'atmosphère du four à 260° C). L'épaisseur de la couche de sel fondu étant faible par rapport à la profondeur du creuset, les conditions qui règnent dans celui-ci ne sont pas non plus modifiées au cours d'une expérience.

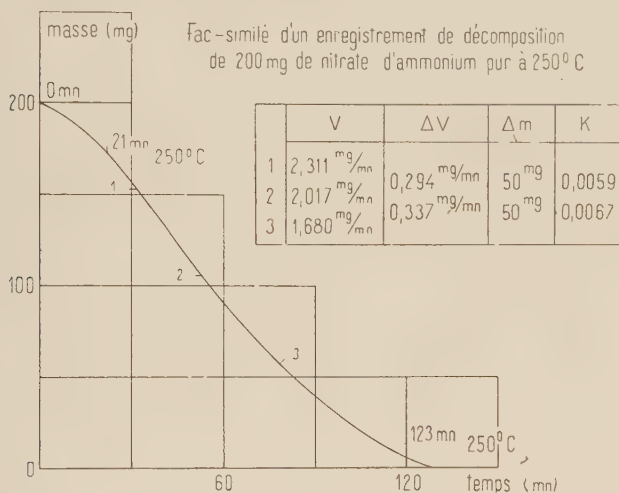


Fig. 4.

La vitesse de décomposition du nitrate d'ammonium est au contraire une fonction de la masse de sel existant au temps t . Les travaux cités paraissent établir que la réaction est du premier ordre. On peut alors poser :

$$V = \frac{dm}{dt} = km + h$$

k : constante cinétique de la décomposition ;

h : vitesse d'évaporation.

Il en résulte que la courbe $V = f(m)$ est une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine h . On pourra donc déduire les valeurs de ces deux constantes à partir de mesures faites sur chaque enregistrement thermogravimétrique.

Cette méthode nous a donné des résultats intéressants, mais elle cesse d'être valable lorsque k devient très petit. En effet, comme nous le

verrons, la décroissance de k est plus rapide que celle de h et aux basses températures, la différence entre deux valeurs de V (même si elles correspondent à d'importantes variations de m) est inférieure aux erreurs que l'on peut commettre, tant du fait de la mesure de la dérivée par la méthode graphique, que du fait de variations plus ou moins importantes des conditions dans lesquelles se trouve placé l'échantillon. En deux jours, la température du four varie un peu, la stabilité des courants de convection et du gradient de concentration en nitrate d'ammonium de l'atmosphère du four peuvent être altérés... Il faudrait donc utiliser une autre méthode, supprimant la perte de sel par évaporation et limitant au maximum les réactions en phase gazeuse.

Mesure de la vitesse de décomposition. — Nous avons donc, pour chaque enregistrement, tracé la courbe obtenue en portant en ordonnées la valeur de V fournie par dérivation graphique et en abscisses la valeur correspondant de m . Les points sont sensiblement alignés lorsque toutes les précautions nécessaires ont été prises pour rendre la vitesse d'évaporation constante (en particulier le creuset doit être placé bien horizontalement sur la balance). Ceci confirme que la réaction est du premier ordre, d'autant plus que nous avons opéré sur des échantillons de 50 à 6 000 mg.

Portées en fonction de $1/T$ les valeurs expérimentales de $\log k$ donnent des points sensiblement alignés dans l'intervalle de température 170°-280° C (fig. 5). Les points correspondant aux valeurs plus

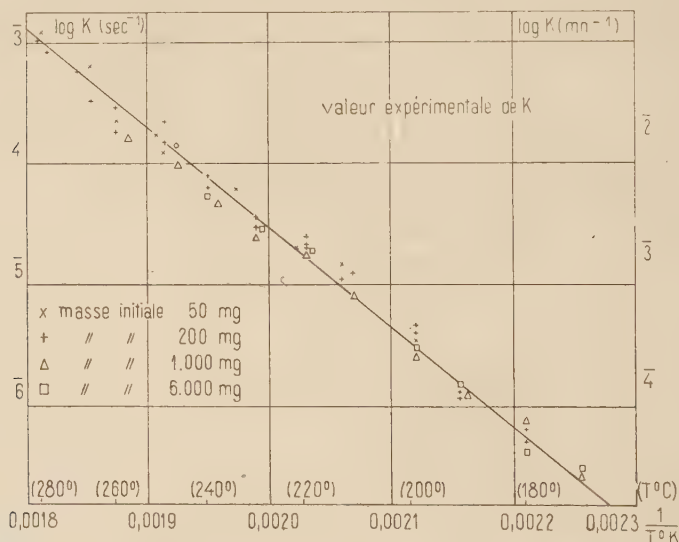


Fig. 5.

élevées de T sont suspects étant donné le fort échauffement relatif du creuset que l'on peut constater.

Les points correspondants aux échantillons de 50 mg sont plus dispersés que l'ensemble des autres. Cela est dû à une erreur relative plus importante que nous avons cherché à diminuer en prenant un creuset de plus faible section (9 mm).

Nous devons également signaler que la « mise en régime » de la décomposition des échantillons de 6 000 mg en creuset de 22 mm de diamètre est très longue. Ce retard de plusieurs heures n'est pas dû à la stabilisation de la température, bien plus rapide, mais probablement à la formation de bulles gazeuses adhérant aux parois. Ce phénomène introduit une nouvelle source d'erreur du fait du retard entre la décomposition du sel et le dégagement des produits de cette décomposition. Il rendrait très difficile des mesures sur des échantillons de masse supérieure. Nous l'avons notablement réduit en prenant un creuset de plus grand diamètre (34 mm) malgré l'intérêt qu'il peut y avoir à diminuer l'importance de l'évaporation.

On trouvera dans le tableau I les valeurs de k obtenues pour diverses températures avec des masses initiales de 50, 200, 1 000 et 6 000 mg ainsi que des valeurs de h correspondant à des creusets de 9 et 16 mm de diamètre.

L'ensemble des valeurs de k ainsi obtenues est suffisamment cohérent pour que nous puissions en déduire l'expression :

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = 10^{11,52} e^{-\frac{36\,500}{RT}} \text{ sec}^{-1} = 10^{13,30} e^{-\frac{36\,500}{RT}} \text{ mn}^{-1}.$$

La valeur $E = 36\,500$ cal peut être, du fait des erreurs expérimentales ou graphiques, entachée d'une erreur de $\pm 1\,800$ cal.

Cette valeur de k est valable dans le domaine défini par les inégalités :

$$\begin{aligned} 443^\circ \text{ K} < T < 553^\circ \text{ K} \\ 50 \text{ mg} < m < 6\,000 \text{ mg}. \end{aligned}$$

La vitesse d'évaporation. — C'est le terme h que l'on a déduit de l'étude des courbes de thermogravimétrie (tableau I). C'est une fonction non linéaire de la section du creuset utilisé, car en changeant le creuset on modifie les conditions régnant dans le four, en particulier les courants de convection. On constate expérimentalement que la vitesse de ce phénomène est donnée par l'équation :

$$h = 10^{11,8} e^{-\frac{28\,000}{RT}} \text{ mg/mn}$$

pour un creuset de 16 mm de diamètre, le plus fréquemment utilisé. Ce facteur n'est pas influencé par la masse de nitrate utilisée, il est le même pour des échantillons de 200 mg et 1 g.

Comportement du nitrate d'ammonium à haute température.

— Nous avons enregistré en continu la force électromotrice d'un thermocouple platine-platine rhodié plongé dans un creuset identique à ceux utilisés en thermogravimétrie, contenant 1 g de nitrate d'ammonium et introduit dans un four thermostaté à des températures échelonnées entre 240° et 440° C. Le thermocouple a été soigneusement étalonné avant et après cette série d'expériences.

Au-dessous de 280° C, la période de mise en température est suivie d'un palier correspondant à une température légèrement différente de celle qu'indiquait le couple placé dans le même creuset vide quelques instants auparavant. La différence est de l'ordre de 1° à 240° et de $6,5 \pm 1,5^\circ \text{C}$ à 280°. Ces valeurs sont relativement faibles et constituent des corrections à apporter aux mesures de températures faites en thermogravimétrie.

A partir de 300° C on observe une montée très brutale de température. Le refroidissement est tout aussi rapide. L'augmentation de température peut dépasser 400° C, la durée totale du phénomène est alors d'une vingtaine de secondes. Il se dégage du four des quantités très importantes de vapeurs rousses qui peuvent provenir aussi bien de la décomposition de l'acide nitrique en phase gazeuse que de réactions nouvelles en phase liquide.

La valeur de ΔT mesurée croît d'abord très vite avec la température du four. Mais la réaction démarre dès que la température de l'échantillon atteint environ 170° et elle s'accélère très vite ; aussi, lorsque la température du four dépasse 370°-400° C, la réaction est terminée avant que le creuset n'atteigne l'équilibre thermique. Ceci explique que les valeurs de ΔT décroissent pour les fortes valeurs de T.

Ces expériences montrent la difficulté de réaliser, à haute température, des expériences isothermes et de faire des mesures cinétiques. Il faut connaître à chaque instant la masse, la vitesse de perte de poids et la température de l'échantillon ; il paraît difficile de séparer alors évaporation et décomposition.

Ceci illustre bien la vivacité de la réaction lorsqu'elle se produit dans des conditions où la chaleur dégagée s'évacue mal.

Analyse des gaz dégagés. — Nous avons effectué l'analyse des gaz dégagés par la décomposition d'échantillons de nitrate d'ammonium, thermostatés à des températures échelonnées entre 200° et 280° C. Nous avons cherché à opérer en limitant le plus possible les réactions en phase gazeuse, ce qui nous a conduits à réaliser l'appareil que nous avons utilisé dans lequel les gaz de la décomposition sont entraînés par un gaz inerte qui les dilue, refroidis rapidement, puis recueillis sur du mercure, en vue de leur injection dans le chromatographe.

Nous n'avons trouvé en aucun cas de traces d'oxyde azotique ou de

peroxyde d'azote ; mais le seuil de sensibilité de nos mesures est de l'ordre de la teneur mesurée par Saunders (65), sur des volumes bien supérieurs. Le volume de gaz injecté est en effet limité et ce gaz est dilué.

Les quantités d'azote mesurées sont faibles, de l'ordre de 0,1 p. 100, la quasi-totalité du gaz dégagé (la vapeur d'eau, d'ailleurs en grande partie condensée, ne peut être dosée) se trouve ainsi être du protoxyde d'azote. La proportion d'azote, beaucoup plus faible que dans les analyses de Saunders ou de Shah et Oza (68), semble montrer que les réactions en phase gazeuse, que nous n'avons pu complètement éliminer, sont responsables de la formation de la plus grande partie de l'azote, et probablement de la totalité.

Conclusion. Mécanisme de la réaction. — Nos expériences montrent que dans les conditions où nous avons opéré :

$$170^{\circ}\text{C} < T < 280^{\circ}\text{C} \\ 50\text{ mg} < m < 6\,000\text{ mg}$$

la décomposition est du premier ordre et que la constante de vitesse est donnée par la relation :

$$k = 10^{11,5} e^{-\frac{36\,500}{RT}} \text{ sec}^{-1}.$$

Nous allons confronter ces résultats avec ceux obtenus par divers auteurs qui nous ont précédés ; nous discuterons ensuite le problème de l'influence de l'acide nitrique. Nous montrerons enfin comment on peut déduire de l'ensemble de nos connaissances sur cette question un mécanisme cinétique probable.

Ordre de la réaction. — Sauf Wood et Wise (87), tous les auteurs ayant publié des études quantitatives sur la décomposition du nitrate d'ammonium sont d'accord pour la trouver du premier ordre. Nos conclusions sont les mêmes et nous étendons la validité de cette constatation à un domaine non encore étudié : les températures comprises entre 170° C et 215° C et les masses comprises entre 200 et 6 000 mg.

Valeurs numériques de la constante de vitesse. Énergie d'activation. — Les valeurs de la constante de vitesse que nous avons obtenues sont plus faibles que toutes celles qui ont été publiées jusqu'à présent. Cela est dû à ce que nous avons réussi dans l'interprétation de nos expériences, à séparer les effets dus à ces deux phénomènes qui se superposent : la décomposition et l'évaporation. Nous avons vu dans la bibliographie que ce point avait été négligé ou traité d'une manière très discutable.

La valeur de l'énergie d'activation que nous obtenons est en bon

accord avec celle des auteurs qui nous ont précédés, sauf Wood et Wise, compte tenu de la remarque ci-dessus.

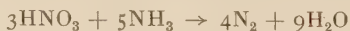
Les valeurs de la vitesse de décomposition données par Wood et Wise ne s'accordent avec les nôtres que si l'on admet que la concentration en acide nitrique libre de nos échantillons est constante au cours de leur décomposition et que cette concentration, indépendante de la masse initiale, est égale au cinquième environ de sa valeur dans le produit de départ.

Il nous paraît très arbitraire d'admettre que la valeur de cette concentration en acide nitrique libre soit la même dans toutes les expériences faites à une température donnée et ait toujours une valeur aussi faible. Les conditions géométriques auxquelles sont soumis nos échantillons sont en effet assez largement variables (diamètre variant de 9 à 34 mm, épaisseur initiale de la couche de sel fondu de 0,6 à 11,6 mm).

Pourtant, pour une même température, nous avons trouvé dans tous les cas des valeurs de la constante de vitesse très voisines. Cela nous paraît incompatible avec une aussi forte variation de concentration en acide (de 5 à 1) qui, au moins dans le cas d'un échantillon de 6 000 mg, placé dans un creuset de 22 mm de diamètre, à 170° C, ne saurait être instantanée. On observe dans ce cas au contraire, après la mise en température, une lente croissance de la vitesse de perte de poids vers sa valeur de régime.

Ceci nous a conduit à étudier l'influence de l'acide nitrique sur la décomposition du nitrate d'ammonium, question importante pour l'étude du mécanisme cinétique.

Influence de l'acide nitrique. — Certains auteurs ont cru remarquer que la décomposition du nitrate d'ammonium était influencée par l'acide nitrique. L'étude de cette influence est assez difficile, étant donné la volatilité de l'acide nitrique. Pour supprimer en même temps toute évaporation, Wood et Wise ont enfermé l'ensemble dans une ampoule scellée. Il s'établit alors un partage entre la phase liquide et la phase gazeuse. D'après eux, cet équilibre s'établirait lentement, ce qui semble fort douteux. La saturation de la phase gazeuse en nitrate d'ammonium se fait en tout cas rapidement et il se produit alors la réaction :



qui contribue à augmenter la concentration en acide nitrique libre puisqu'elle consomme plus d'ammoniac que d'acide. Il est donc très douteux que la formation progressive d'acide nitrique libre soit due uniquement et même principalement à la décomposition du nitrate d'ammonium. Il semble que l'étude faite par Wood et Wise sur l'influence sur la vitesse de cette décomposition de la concentration initiale en acide libre ne soit pas fondée, faute d'un contrôle suffisamment rigoureux de la nature exacte des réactions étudiées.

Pour vérifier l'importance des réactions en phase gazeuse dans la méthode utilisée par Wood et Wise, nous avons repris leurs expériences. Admettant que la pression interne, dans une ampoule scellée ordinaire en verre pyrex, ne doit pas dépasser 5 kg/cm^2 , nous avons pris une ampoule de 66 cm^3 pour étudier la décomposition de 200 mg de nitrate d'ammonium. L'analyse du gaz ainsi obtenu montre une proportion très importante d'azote, plus de la moitié. Wood et Wise ne semblent malheureusement pas avoir procédé à des analyses de gaz.

Ce qui précède montre que les résultats de Wood et Wise ne paraissent pas acceptables. Nous allons voir que l'influence de l'acide nitrique sur la décomposition semble au contraire très faible, sinon nulle.

Nous avons, en effet, réalisé plusieurs séries d'expériences thermogravimétriques sur des mélanges de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique, notamment sur des échantillons de 6 g contenant $1 \text{ p. } 100$ d'acide nitrique ; la vitesse de perte de poids observée est très voisine de ce que nous avons constaté pour le sel pur et conduit à des valeurs de la constante de vitesse de la décomposition en parfait accord avec celles que nous avons mesurées pour le nitrate d'ammonium pur. Pour vérifier qu'il restait dans le liquide des quantités d'acide nitrique suffisantes pour pouvoir exercer une influence hypothétique, nous avons fait des dosages sur des échantillons de 6 g de nitrate d'ammonium contenant $1 \text{ p. } 100$ d'acide nitrique et chauffés pendant 3 heures à 200° C . Ils contiennent encore en moyenne $0,6 \text{ p. } 100$ d'acide nitrique, ce qui semble bien prouver que l'influence de ce corps est très faible, sinon nulle.

Nous avons également fait des injections d'acide nitrique en petites quantités ($0,05$ à $0,1 \text{ cm}^3$) dans des échantillons de 2 g de nitrate d'ammonium pur, en utilisant le montage de l'analyse thermique différentielle à température constante. Nous avons obtenu seulement un léger refroidissement, correspondant à l'absorption de chaleur par le réactif, sans qu'aucune réaction s'ensuive. Un lent barbotage d'un courant d'ammoniac n'a pas produit plus d'effet.

Nous n'avons pas non plus constaté de variations significatives de la vitesse de décomposition en introduisant de petites quantités de soude dans le sel pur. Il se produit seulement, au cours de la mise en température, une légère perte d'ammoniac caractérisé par son odeur, puis la décomposition se poursuit normalement.

L'ensemble de nos constatations expérimentales nous permet d'affirmer que l'acide nitrique n'a aucune action sur la décomposition du nitrate d'ammonium en phase liquide et que la réaction étudiée par Wood et Wise n'est pas ce mode de décomposition du nitrate d'ammonium.

Mécanisme cinétique. — Le mécanisme proposé par Wood et Wise n'est donc pas acceptable, puisqu'on ne peut admettre l'influence de l'acide nitrique.

TABLEAU I

T° C	T/T° K	k (mn ⁻¹)			h (mg/mn)	
		m ₀ = 50 mg	m ₀ = 200 mg	m ₀ = 1 000 mg	m ₀ = 6 000 mg	φ = 9 mm φ = 16 mm
170	0,002257		0,000044	0,0000175	0,000020	0,021
180	0,002207		0,000040	0,000051	0,000036	0,021
190	0,002159		0,000086	0,000086	0,000085	0,033
200	0,002114	0,00024 ⁺	0,000246	0,00020	0,00022	0,060
			0,000288		0,00020	0,051
210	0,002070	0,00081 ⁺	0,000232	0,00050		0,143 ⁺⁺
			0,00065 ⁺⁺			0,145
220	0,002028	0,0013 ⁺⁺	0,00139	0,0012	0,0013	0,151
			0,00150			0,151
230	0,001988		0,00138			0,300
			0,00236	0,0019	0,0021	0,295
240	0,001949	0,0043 (235°)	0,00218	0,0035 ⁻	0,0038	0,455
			0,0044			0,485
250	0,001912	0,0083	0,0048	0,0060 ⁻	0,0093	0,60 ⁻
			0,0091			0,36
260	0,001876	0,0100 ⁺	0,0119	0,010 ⁻		0,32
			0,0115			0,60
270	0,001840	0,036 ⁻	0,0163			1,44
			0,021 ⁻			1,67
280	0,001808	0,070 ⁻	0,035		1,1	2,2 ⁻
			0,057			2,9
			0,065			3,96 ⁻
						4,30

+: + 1°; ++: + 2°; -: - 1°; --: - 2°.

Par contre, les éléments apportés par l'analyse au spectrographe de masse des produits de la décomposition de molécules de nitrate d'ammonium contenant divers isotopes de l'azote (31) (52) et les arguments de Davis et Abrams (21), rendent très vraisemblable le passage par la nitramide. On peut alors suggérer le mécanisme suivant :



La réaction (2) est très rapide ; elle se produit à une vitesse notable dès la température ordinaire. La réaction (1) impose sa vitesse. L'ensemble de ces deux réactions suffit à expliquer tous les résultats obtenus tant par nous que par un grand nombre d'auteurs qui nous ont précédés.

L'analyse spectrographique de la phase liquide, pendant sa décomposition, permettrait probablement de vérifier si le passage intermédiaire par la nitramide a effectivement lieu. L'étude de la décomposition du sel pur solide et des solutions concentrées de nitrate d'ammonium dans l'eau apporterait d'intéressants résultats sur l'extension éventuelle du mécanisme proposé. Cette étude ne peut se faire par thermogravimétrie étant donné la trop grande importance de l'évaporation.

CHAPITRE III

Étude de l'influence de quelques composés minéraux.

Lorsque notre attention eut été attirée sur l'accélération considérable de la décomposition du nitrate d'ammonium causée par la présence de faibles quantités de quelques additions minérales, telles les chlorures ou divers composés du chrome, nous avons pensé intéressant de faire une étude systématique d'un grand nombre de corps minéraux, pour voir s'il en existait d'autres ayant une action catalytique analogue. Cette étude nous a permis de découvrir qu'à côté d'un grand nombre de corps peu actifs, les composés du cobalt avaient une action importante.

Après une brève bibliographie nous exposerons les méthodes générales d'étude et les résultats obtenus. L'importance de leur action nous a cependant conduit à consacrer deux chapitres spéciaux à l'action des composés halogénés et à celle du chrome.

Bibliographie. — L'addition de divers composés minéraux a été étudiée par de nombreux auteurs dans des buts divers :

— lutter contre la prise en masse dure consécutive à l'hygroscopicité et à la transformation allotropique à 32° C ;

— atténuer la sensibilité du nitrate d'ammonium à l'explosion et ralentir sa décomposition thermique ;

— accélérer cette décomposition dans le but d'obtenir des compositions fusantes ;

— étudier l'influence possible de divers corps introduits plus ou moins accidentellement dans la fabrication industrielle.

Étant donné le grand nombre de corps étudiés, nous avons dû les classer arbitrairement.

a) Substances finement divisées — D'après des travaux anciens (83) ces corps (verre, mousse de platine) catalyseraient la décomposition du nitrate d'ammonium ; ces réactions n'ont pu être reproduites par les auteurs modernes qui ont cherché à les reprendre (64).

b) Métalloïdes, composés métalloïdiques. — L'action du graphite semble modérée, mais le graphite n'est pas une substance très réactive. Le soufre brûle au contact du nitrate d'ammonium. Il est d'ailleurs impliqué dans l'explosion du High Flyer à Texas City, en 1947.

L'action de l'eau semble être modératrice, au moins par ses effets thermiques ; sa présence à raison de quelques millièmes empêchait l'explosion dans les essais sous pression de Delsemme (23). D'autre part, le nitrate d'ammonium desséché sous vide à 150° C ne se décomposerait pas à 300° C (31).

Herquet a étudié également l'influence, qu'il a trouvée nulle, du chlorure et de l'iodure d'azote, de l'hydrazine et de l'azoture d'ammonium (42).

c) Les sels réducteurs. — Ils sont oxydés. On peut aboutir à des réactions violentes ou explosives, lorsqu'on se rapproche des proportions stœchiométriques. Tel est le cas des composés suivants :

sulfamate (86), thiosulfate (86), thiocyanate (64) (86), acétate (86), formiate (86), hypophosphite (86) (14), nitrite d'ammonium (42), nitrite de sodium (42).

Le sulfate d'ammonium donne lieu à une réaction de décomposition avec le nitrate d'ammonium (81) qui expliquerait l'explosion d'Oppau.

d) Sels non réducteurs. — L'influence de nombreux sels a été étudiée : sulfate de sodium (68), de potassium (64), de cuivre (68), molybdate d'ammonium (64), nitrate de calcium, de béryllium (2), de thorium (2), d'aluminium (2), permanganate de potassium (7), avec des résultats

variables suivant les auteurs. Elle semble en général faible ou nulle.

CaCO_3 , BaCO_3 , MnCO_3 réagissent sur le nitrate d'ammonium ; la réaction de CaCO_3 qui a une vitesse appréciable à basse température, a une certaine importance industrielle (2) (59).

e) **Oxydes métalliques.** — Un très grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes métalliques ont été étudiés. Un certain nombre se dissolvent dans le nitrate d'ammonium fondu avec dégagement d'ammoniac et de vapeur d'eau. D'autres ne se dissolvent pas et ne réagissent pas.

CuO , MgO , CaO , BaO , CdO , ZnO , NiO , PbO , UO_2 se dissoudraient (2) (64) (80). MnO_2 donnerait une réaction violente (32). Au contraire, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , U_2O_5 , MoO_3 , WO_3 ne se dissoudraient pas (2) (64) (80). Le cas de BeO , ThO_2 , As_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 a été discuté sans qu'une conclusion ait été apportée (2) (64) (68) (80).

D'après Robertson (64) l'oxyde de cobalt serait sans action.

f) **Conclusion.** — L'examen des divers travaux cités montre que dans ce domaine règne une grande confusion. De nombreuses études partielles se contredisent. Rares sont les études scientifiques d'ensemble portant sur un nombre important de composés. Il semble que l'action de certains corps dépende beaucoup du mode opératoire, de la masse en particulier. Nous n'avons pu reproduire quelques expériences anciennes, pourtant dépeintes en termes spectaculaires, peut-être faute d'indications précises sur la façon d'opérer. Nous avons donc pensé qu'une étude d'ensemble, faite dans des conditions bien définies et identiques pour tous les corps étudiés, serait intéressante, même si certains résultats négatifs devaient ultérieurement se révéler particuliers au mode opératoire utilisé et non généralisables. Elle doit permettre, en effet, d'établir des comparaisons et des prévisions utiles.

Méthode d'étude. — Nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire une étude thermogravimétrique assez complète de ce problème. Nous avons utilisé d'une façon générale des échantillons de 200 mg contenant 5 p. 100 de l'addition finement broyée étudiée. Leur décomposition est enregistrée à des températures constantes, échelonnées de 10° en 10° , entre 160° et 290°C .

Quelques mesures effectuées sur ces courbes nous permettent de séparer les additions en trois groupes :

- 1^o celles qui n'ont aucune action dans nos conditions opératoires ;
- 2^o celles qui donnent des réactions « simples » avec le nitrate d'ammonium ;
- 3^o celles qui catalysent la décomposition du nitrate d'ammonium.

Nous mesurons alors les vitesses de perte de poids V , obtenues au terme de la période de mise en température et nous les comparons à celles d'un échantillon de même poids de nitrate d'ammonium pur, en portant l'ensemble des mesures effectuées sur un graphique où figure la courbe théorique correspondant au sel pur ($V = 190k + h$), ainsi qu'elle a été définie chapitre II. Un essai à blanc confirme la validité de ces expériences. Le plus souvent les points obtenus se placent très près de la courbe théorique. Lorsqu'ils s'en éloignent c'est qu'aux pertes de poids dues à l'évaporation et à la décomposition du sel pur, s'ajoutent celles dues à une réaction entre le nitrate d'ammonium et l'addition étudiée. Étant donné la faible teneur (5 p. 100) que nous utilisons, les réactions consécutives à l'oxydation, à la dissolution ou à la double décomposition des réactifs, consomment au total une masse assez faible de nitrate d'ammonium et sont assez rapidement terminées, vu l'excès de ce sel. Les vitesses de perte de poids tendent alors vers les valeurs observées dans le cas d'échantillons de sel pur de même masse. Par suite, la valeur de la constante de vitesse que l'on peut mesurer pour des masses assez faibles doit être voisine de celle observée sur le sel pur. S'il s'agit de réactions catalytiques, au contraire, la vitesse de perte de poids n'a aucune raison de décroître suivant la même loi que celle du nitrate d'ammonium pur. Nous mesurons donc la vitesse de perte de poids pour des valeurs de la masse restante de nitrate d'ammonium voisines de 100 et 50 mg et calculons l'expression :

$$k_1 = \frac{V_1 - V_2}{m_1 - m_2}.$$

Si ces valeurs sont voisines de celles de la constante de vitesse du nitrate d'ammonium aux mêmes températures, c'est que le produit de la réaction initiale est sans action sur la décomposition. Sinon il s'agit d'une réaction probablement catalytique. Là aussi, nous tenons compte de l'ensemble des mesures en les portant sur un même graphique, où figure la droite théorique $\log k = A + \frac{B}{T}$ obtenue avec le nitrate d'ammonium pur. Si les points obtenus se trouvent au voisinage de cette droite, le corps formé n'a aucune action sur la décomposition du nitrate d'ammonium (fig. 9).

Corps étudiés. — Nous avons étudié un grand nombre de composés minéraux. Tous les corps utilisés étaient finement broyés. Nous n'avons pas fait d'étude spéciale de la granulométrie. Les corps suivants ont été examinés :

a) **Métalloïdes** : soufre.

b) **Sels réducteurs** : Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaNO_2 .

c) **Sels non réducteurs** : LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_5$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, MnSO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , NH_4MoO_4 , CaCO_3 , NH_4VO_3 , NH_4BO_3 .

d) **Oxydes métalliques, silice et silicates** : CuO , Cu_2O , ZnO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , PbO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_4 , MoO_3 , WO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , poudre de verre pyrex.

Les considérations précédentes nous ont permis de les classer en trois groupes :

1^o Dans les conditions expérimentales définies ci-dessus, nous avons trouvé que les corps suivants étaient sans action ou agissaient d'une façon extrêmement faible (V_1 et k_1 très voisins des valeurs obtenues pour le sel pur).

LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_5$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SO_4 , poudre de verre pyrex, Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , PbO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , NH_4BO_3 , NH_4VO_3 .

Nous n'insisterons pas davantage sur ces corps.

2^o Certains corps donnent des vitesses initiales de perte de poids nettement plus élevées que celles obtenues avec le nitrate d'ammonium pur. Par contre les valeurs de $k_1 = \frac{V_1 - V_2}{m_1 - m_2}$ obtenues pour des valeurs de m assez faibles (inférieures à 100 mg pour un échantillon de masse initiale 200 mg) sont très voisines des valeurs de k correspondant à la décomposition du sel pur.

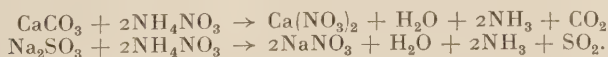
Font partie de cette catégorie les deux séries de corps suivantes :

- S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NaNO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_4 .
- CaCO_3 , Na_2SO_3 , ZnO , PbO , MoO_3 .

Les premiers sont des composés réducteurs ; ils sont oxydés. Le soufre, l'hyposulfite de sodium et le sulfate d'ammonium donnent de l'anhydride sulfureux. Le sulfite de sodium donne des écarts très faibles. Le nitrite de sodium est oxydé en nitrate.

Les composés de la deuxième série donnent des réactions de décomposition :

- soit que les oxydes chassent l'ammoniac volatil, leur métal se substituant à lui dans le nitrate ;
- soit qu'il y ait des réactions de double décomposition :



Une fois la réaction terminée, le nitrate métallique n'agit pas sur la décomposition du nitrate d'ammonium qui poursuit son cours normal.

Ces réactions ont lieu à température assez basse. Celle avec le car-

bonate de calcium s'observe dès 100° C, elle s'accélère rapidement lorsque la température s'élève.

Nous n'avons pas étudié ces réactions d'une façon plus approfondie, malgré leur intérêt, car nous recherchions plutôt les actions de nature catalytique.

3° Parmi les corps donnant des valeurs anormales de la vitesse de perte de poids et de la constante cinétique de décomposition, seuls les composés du cobalt se classent nettement à côté de ceux du chrome et des halogènes, bien qu'avec une moindre activité. Nous leur consacrons la fin de ce chapitre.

Les composés du manganèse, du cuivre et du nickel donnent lieu comme ceux du cobalt, à une nette accélération de la perte de poids observée en fin d'expérience. KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ donnent des valeurs initiales de la vitesse de perte de poids très voisines de celles correspondant au sel pur. Les autres composés (CuO , Cu_2O , MnO_2 , MnSO_4 , NiO) donnent des vitesses supérieures, mais la différence semble correspondre à une oxydation ou une dissolution de l'addition.

Dans tous les cas, après la période initiale, la décomposition se poursuit à une vitesse très voisine de celle du sel pur. Les mesures de k que l'on peut alors effectuer, tendent à montrer que ces corps n'agissent que très peu sur la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Pourtant, lorsqu'il ne reste plus que quelques milligrammes de ce sel, on assiste à une brusque accélération de la perte de poids qui peut alors prendre des vitesses assez grandes. Nous n'avons cependant pas pu effectuer une étude quantitative de ces réactions, étant donné la faiblesse des écarts entre la vitesse de perte de poids de l'échantillon et celle qu'aurait le sel pur dans les mêmes conditions. Les erreurs seraient considérables et feraient perdre aux mesures toute signification.

Par ailleurs le métaphosphate et le pyrophosphate de sodium donnent des valeurs de la constante cinétique de décomposition inférieures de 25 p. 100 en moyenne à celles du sel pur. Si d'autres corps donnent des actions de cette nature, elles sont encore plus faibles ; aussi ne sont-elles pas décelables avec nos moyens actuels d'investigation.

Action des composés du cobalt. — Nous avons étudié l'action du nitrate et de l'oxyde de cobalt aux concentrations suivantes :

5 p. 100 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 2,5 et 10 p. 100 CoO soit respectivement : 1,65, 1,54, 3,85 et 7,7 p. 100 de cobalt.

Les enregistrements thermogravimétriques sont caractérisés par une vitesse de perte de poids assez élevée, atteinte au terme de la période de mise en température. Souvent plusieurs fois supérieure à celle du nitrate d'ammonium pur dans les mêmes conditions, cette vitesse de perte de poids décroît assez rapidement pendant que se consomme une importante fraction du nitrate d'ammonium présent. Quand il n'en reste

plus que 20 à 45 p. 100 suivant les cas, la vitesse de perte de poids augmente à nouveau jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien. On atteint alors des vitesses souvent supérieures aux vitesses initiales et l'accélération est très rapide. Cette dernière phase est accompagnée d'un dégagement de vapeurs rousses.

1° Mesures quantitatives de la vitesse de décomposition. — Nous avons mesuré les vitesses de perte de poids dans diverses conditions expé-

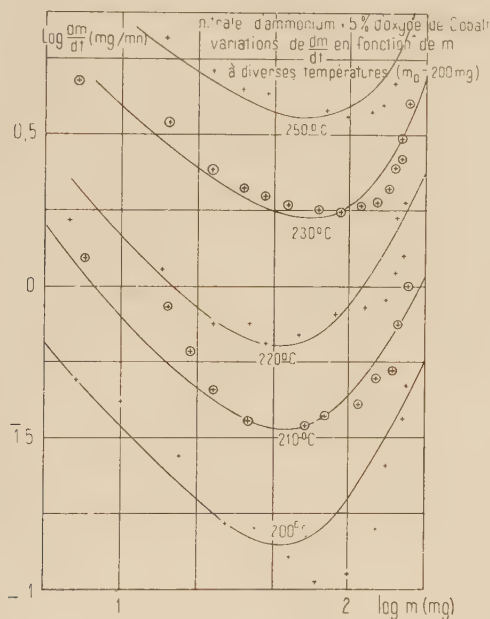


Fig. 6.

mentales et étudié leurs variations par rapport à la masse de nitrate d'ammonium présent. Dans le cas des échantillons à forte concentration en cobalt, la vitesse de perte de poids mesurée est très largement supérieure à celle que donnerait le sel pur dans les mêmes conditions. Nous avons donc assimilé vitesse de perte de poids et vitesse de décomposition. Dans le cas des faibles concentrations en cobalt les vitesses de perte de poids obtenues sont dans la phase intermédiaire du même ordre de grandeur que celles que donnerait un échantillon de sel pur placé dans les mêmes conditions. Pour pouvoir interpréter les mesures effectuées, nous retranchons des valeurs obtenues la vitesse d'évapo-

ration du sel pur, ce phénomène ayant lieu dans des conditions à peu près identiques. Pour des concentrations inférieures, il faudrait tenir compte également de la décomposition propre du nitrate d'ammonium qui ne semble pas être bloquée en présence de sels de cobalt. Cela rend très difficile l'interprétation des expériences effectuées avec de faibles teneurs.

Dans tous les cas, la courbe obtenue en coordonnées logarithmiques dirige constamment sa concavité vers les ordonnées positives et possède deux asymptotes. Avec l'oxyde de cobalt cette courbe est bien représentée par une équation de la forme :

$$V = am^{-1} + bm^3$$

dans laquelle les coefficients a et b varient suivant les conditions opératoires (fig. 6).

Avec le nitrate de cobalt les variations de la vitesse de décomposition sont représentées par la relation :

$$V = a'm^{-1} + b'\sqrt{m}.$$

Pour une même température et une même masse initiale de nitrate d'ammonium, on obtient des valeurs de a et a' très voisines lorsque l'on étudie les mélanges contenant 2 p. 100 d'oxyde de cobalt ou 5 p. 100 de nitrate de cobalt, ce qui correspond à des concentrations en cobalt très voisines.

Nous avons étudié les variations des coefficients a , a' , b , b' en fonc-

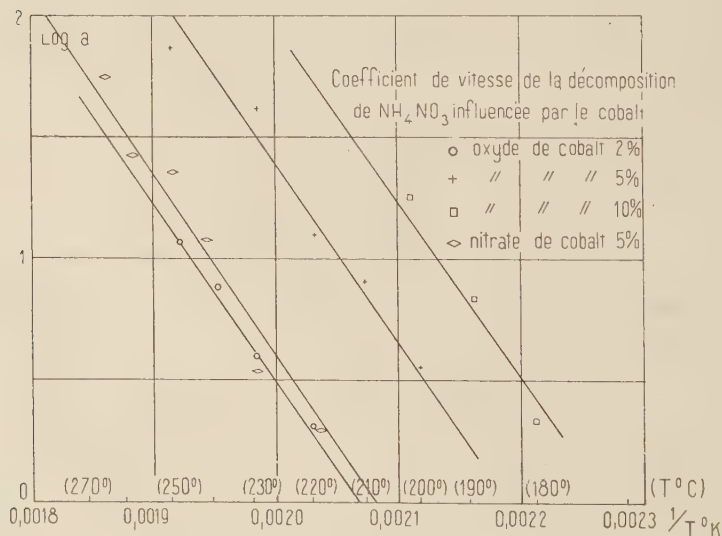


Fig. 7.

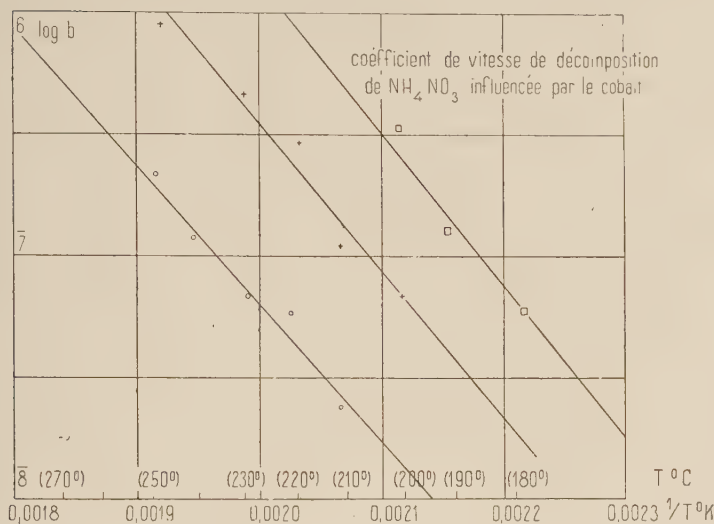


Fig. 8.

tion de la température, de la concentration en cobalt, de la masse initiale.

3° Influence de la température sur les coefficients de vitesse. — Ces coefficients suivent tous des lois du même type que l'on peut exprimer suivant la formule d'Arrhénius ; pour des masses initiales de 200 mg, nous avons trouvé les expressions rassemblées tableau III qui expriment d'une façon satisfaisante l'ensemble des mesures cinétiques effectuées. Il est remarquable que l'énergie d'activation soit la même dans tous les cas pour les coefficients a , a' et b' (fig. 7 et 8).

TABLEAU II

c	a	b	Domaine de validité
2 p. 100 oxyde de cobalt.	$10^{15,5} e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{4,8} e^{-\frac{26\,000}{RT}}$	210°-250° C
5 p. 100 oxyde de cobalt.	$10^{16,4} e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{5,54} e^{-\frac{26\,000}{RT}}$	200°-250° C
10 p. 100 oxyde de cobalt.	$10^{17,0} e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{6,4} e^{-\frac{26\,000}{RT}}$	180°-230° C
	a'	b'	
5 p. 100 nitrate de cobalt.	$10^{15,6} e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{43,8} e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	210°-270° C

4° **Influence de la concentration et de la masse initiale.** — La concentration en cobalt n'a aucune influence sur l'énergie d'activation des réactions.

Les coefficients de vitesse croissent assez lentement avec la concentration en cobalt dans le domaine étudié. Ce domaine est trop étroit pour que l'on puisse en donner une loi de variation.

La masse initiale influe davantage sur le coefficient a que sur b , mais l'étude reste à compléter.

5° **Conclusion. Mécanisme.** — Si l'on examine le mélange pendant la décomposition, on se trouve en présence d'un liquide violet très foncé. Si on laisse alors le liquide se refroidir, on obtient, quel que soit le produit de départ, un solide rose clair, parfaitement homogène. Il ne semble pas y avoir en particulier de traces d'oxyde, ce qui tendrait à prouver que tout le cobalt participe à la réaction et non, comme on pourrait le penser à voir l'aspect du liquide, une fraction dissoute plus ou moins importante. Il est impossible de dire si cette couleur sombre correspond à la formation intermédiaire, d'oxyde de cobalt plus ou moins divisé ou, plus probablement, à celle de composés cobaltiques pouvant posséder un ion complexe du type cobaltamine par exemple.

La décomposition du nitrate de cobalt en oxyde de cobalt et peroxyde d'azote pourrait expliquer la deuxième phase de la réaction. Nous avons vérifié que cette décomposition se produit dès 100° C à une vitesse appréciable. Mais étant donné l'importance du phénomène (masse de sel décomposée, loi de variation des vitesses) et la faible quantité de cobalt introduite, on ne peut admettre qu'il n'y ait que cette décomposition. De même la dissolution du cobalt dans le nitrate d'ammonium liquide, même accompagnée d'une oxydation en composé cobaltique, ne suffit pas à expliquer la première phase.

L'étude cinétique semble néanmoins montrer la superposition de deux réactions ou plutôt de deux séries de réactions, dont l'une prédomine au début de la décomposition et s'efface progressivement devant l'autre, qui intervient presque seule à la fin de l'expérience.

Une étude plus approfondie de cette réaction serait nécessaire avant de pouvoir en préciser le mécanisme.

CHAPITRE IV

Étude de l'influence des composés halogénés.

Parmi les sels qui ont une influence sur la décomposition du nitrate d'ammonium, les chlorures sont probablement les plus importants, tant par l'ampleur de leur action que par l'importance que celle-ci peut

revêtir sur le plan pratique. Nous avons étudié de nombreux mélanges contenant des quantités variées des divers halogénures. Après une brève bibliographie, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus.

Bibliographie. — Cette réaction a été signalée par Veley (83), Saunders (65) a constaté que la présence de 1 p. 100 en poids d'ion chlore provoque une élévation de température de 10° à 20° C, suivant la température initiale comprise entre 183° et 236° C. Cet accroissement de température se produit au bout d'une période d'induction dont la durée, variable, n'a pas été étudiée. Les gaz dégagés contiennent d'importantes quantités de chlore, la proportion d'azote y est considérablement augmentée au détriment de celle du protoxyde d'azote. On y trouve également de petites quantités d'acides nitrique et chlorhydrique. L'étude de Tramm et Velde (82) a été faite à des températures plus basses (150° - 175° C). Ils ont cherché à montrer que cette réaction était sous la dépendance de l'acidité du milieu : en présence d'ammoniac, le sel liquide contenant 0,1 p. 100 de chlore resterait indéfiniment stable ; on observe cependant une consommation d'ammoniac. Par contre, si l'on ajoute 0,2 p. 100 d'acide nitrique, il se produit une réaction violente dégageant du chlore et de l'azote, un ralentissement s'observe par addition d'ammoniac. Après 24 heures de chauffage à 145° , d'un mélange contenant 0,01 p. 100 de HNO_3 et 0,1 p. 100 de chlore, on observe un démarrage spontané brutal de la réaction.

Le mécanisme de la réaction leur paraît lié à celui de l'eau régale : l'acide nitrique oxyde l'acide chlorhydrique en chlore, lequel est réduit par l'ammoniac. Ces deux réactions donnent de l'azote et de l'eau et le mélange s'acidifie progressivement, ce qui accélère la réaction, en mettant en jeu une plus grande masse de chlore. Seule la neutralisation de l'acide nitrique peut arrêter ce processus.

Divers auteurs ont mentionné ce phénomène (47) (73). Herquet (42) a trouvé que l'action du chlore est sensible dès la teneur de 0,02 p. 100 en poids. La présence de 0,1 p. 100 de chlore abaisserait, d'après cet auteur et d'après Braconnier et Delsemme (10), le seuil d'explosivité sous pression à 240° et 3 kg/cm^2 , ce qui n'est pas impossible à rencontrer dans la pratique.

Cette accélération progressive, les conditions dans lesquelles elle intervient, nous ont paru intéressantes à étudier d'une manière quantitative. Dans ce domaine, en effet, on ne possède que les analyses de gaz de Saunders et les expériences de Herquet, Braconnier et Delsemme, portant sur des points très particuliers.

Méthodes utilisées. — Nous avons procédé essentiellement à des expériences de thermogravimétrie, d'analyse thermique différentielle et à des analyses de gaz. Nous avons étudié des échantillons contenant :

— 1,2 p. 100 NH_4F ; 5 p. 100 CaF_2 ; 5 p. 100 NH_4Br ; 5 p. 100 NH_4I ;
 — 0,01, 0,05, 0,2, 1, 5, 10, 30 p. 100 de NH_4Cl ; 0,5, 5 p. 100 de NaCl ;
 1,25 p. 100 CuCl_2 ; 1,85 p. 100 Cu_2Cl_2 ; 3,43 p. 100 BaCl_2 ; 4,04 p. 100 AgCl ;
 3,18 p. 100 SnCl_2 ; 1,18 p. 100 FeCl_2 .

Les études systématiques ont été faites sur les chlorures et surtout sur le mélange contenant 5 p. 100 de chlorure d'ammonium. Nous avons ensuite vérifié que les résultats obtenus s'étendaient au brome et à l'iode.

Étant donné la volatilité des réactifs, nous avons utilisé des creusets de verre pyrex de 9 mm de diamètre munis d'un couvercle.

Nous avons été amenés à faire quelques autres séries d'expériences analogues, sur des mélanges plus complexes destinés à absorber, modifier ou dégager un produit intermédiaire présumé de la réaction, tel que les mélanges :

— $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_4\text{I}$;
 — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}_5\text{Cl}_6$ (hexachlorocyclopentadiène) ; $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (urée) ;
 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HNO}_3$.

Nous avons également réalisé d'autres expériences consistant, soit à injecter du chlore gazeux dans du nitrate d'ammonium fondu, soit à analyser la phase liquide à divers moments de son évolution.

Les résultats que nous avons obtenus concernent :

— l'existence d'une période d'induction et l'étude des facteurs qui l'influencent ;

— les produits intermédiaires et finaux de la réaction ;

— la vitesse de décomposition et son mécanisme.

Action des composés du fluor. — Le fluorure d'ammonium (1,2 p. 100) n'a aucune influence. Nous avons essayé également la fluorine (5 p. 100 CaF_2) sans plus de succès. Il se produit seulement de l'acide fluorhydrique qui attaque les creusets et leurs couvercles ; les mesures thermogravimétriques gardent un sens, car le poids du creuset ne varie pas de 2 mg, soit 1 p. 100 du poids de l'échantillon introduit. Cette action, au moins très faible puisque nous n'avons pu la mettre en évidence s'explique probablement par l'énergie considérable qu'il faut pour oxyder 2F^- en F_2 . L'acide nitrique n'agit d'ailleurs pas sur l'acide fluorhydrique comme sur les autres hydracides halogénés (61). D'où l'inertie des fluorures qui confirmerait l'hypothèse que l'halogène est un produit intermédiaire dans la réaction. La figure 9 montre les vitesses de perte de poids comparées d'échantillons de 200 mg de nitrate d'ammonium pur ou contenant 5 p. 100 de CaF_2 .

La période d'induction de la réaction. — Sur tous les enregistrements thermogravimétriques on constate la succession de trois phases (37 fig. 1) ;

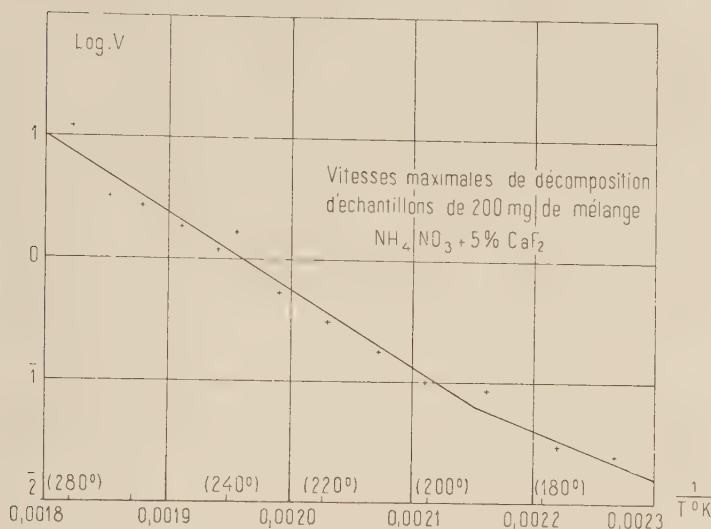


Fig. 9.

— pendant un temps θ variable avec la température, la vitesse de perte de poids est très voisine de celle du sel pur ;

— puis la vitesse de perte de poids croît rapidement, la valeur maximum est souvent très supérieure à la vitesse de perte de poids du sel pur dans les mêmes conditions ;

— puis la réaction se ralentit et la vitesse de perte de poids prend une valeur voisine de celle du sel pur pour la même masse.

De même en analyse thermique différentielle entre le sel pur et un échantillon de nitrate d'ammonium contenant diverses proportions d'halogénure, on observe pendant un certain temps l'identité de température entre les deux corps, puis brusquement une élévation de température de l'échantillon contenant l'halogénure. Souvent de plusieurs degrés, cet échauffement peut dépasser facilement 20° ou 30° C.

L'existence de cette période d'induction a été constatée par Saunders qui ne lui a pas porté une grande attention, non plus que Tramm et Velde. Nous pensons au contraire qu'il s'agit là d'une étape essentielle dans l'action des halogénures (37).

Pour pouvoir étudier d'une façon précise les variations de la période d'induction sous l'action de différents facteurs, nous l'avons définie, par convention, comme la longueur (exprimée en minutes) qui sépare sur tous nos enregistrements le départ du moment où la tangente au point d'inflexion (vitesse maximale de perte de poids ou d'augmentation de température) coupe la tangente au palier initial. Ce point coïncide

pratiquement avec celui où $\frac{d^2V}{dt^2} - \frac{d^3m}{dt^3}$ est nul ; il est beaucoup plus facile à déterminer, puisqu'il suffit d'une simple construction graphique et la précision obtenue est aussi bonne que celle que l'on pourrait espérer après trois dérivations successives.

Les erreurs graphiques sont de l'ordre de 1 minute dans le cas général. Elles peuvent être abaissées lorsque l'on utilise les vitesses rapides d'enregistrement. La reproductibilité est d'environ ± 5 p. 100.

Notre étude a porté sur divers facteurs qui ont ou auraient pu avoir une influence sur la durée de la période d'induction.

a) **Influence de la température** (tableau III). — Nous avons fait de nombreuses mesures entre 150° et 260° C sur les chlorures. La limite inférieure correspond à l'impossibilité d'obtenir la réaction avec des produits solides ; on pourrait l'observer sur les solutions de nitrate d'ammonium (82) : nous ne les avons pas étudiées. La limite supérieure résulte de la petitesse du temps à mesurer et donc des erreurs importantes que l'on commet alors.

La courbe obtenue en portant le logarithme de la période d'induction θ en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite d'équation :

$$\theta \text{ (mn)} = A e^{\frac{B}{RT}} = 10^{-3.2} e^{\frac{21\,000}{RT}}.$$

Les valeurs de θ obtenues par les deux méthodes concordent parfaitement et nous les avons portées ensemble sur les graphiques (37 fig. 2). L'ensemble de ces valeurs est homogène et l'écart moyen est faible.

Les valeurs mesurées par Saunders se placent au voisinage de cette courbe ou très au-dessous ; elles sont extrêmement dispersées, sans qu'il semble exister une relation entre cette dispersion et les conditions opératoires ; elles semblent mal reproductibles. Peut-être est-ce dû à l'importance ou au manque d'homogénéité de l'échantillon (40 g) utilisé par cet auteur.

On obtient des résultats analogues pour les autres halogénures (37 fig. 2). Le domaine de température étudié est plus limité. On peut difficilement mesurer des périodes d'induction de plus de 1 500 minutes à des températures de l'ordre de 200°, où la décomposition du sel pur, qui se poursuit parallèlement, modifie par trop la masse de l'échantillon étudié. On trouve ainsi les valeurs :

$$\theta = 10^{-5.5} e^{\frac{35\,000}{RT}} \quad 195^\circ \text{ C} < T < 270^\circ \text{ C pour le bromure d'ammonium.}$$

$$\theta = 10^{-4.5} e^{\frac{30\,000}{RT}} \quad 210^\circ \text{ C} < T < 270^\circ \text{ C pour l'iodure d'ammonium.}$$

b) **Influence de la concentration initiale en halogénure.** — Nous avons réalisé de nombreuses mesures lors de l'étude des vitesses de décom-

position. Nous avons représenté (37 fig. 3) les mesures effectuées dans des conditions par ailleurs identiques, avec des mélanges contenant de 0,01 p. 100 à 10 p. 100 de NH_4Cl . La dispersion est un peu élevée mais il ne semble pas y avoir de variation systématique en fonction de la concentration en chlorure. La vitesse atteinte au terme de la période d'induction est au contraire fortement influencée.

c) **Influence de la concentration en acide libre.** — Nous avons étudié les variations, avec la température, de la période d'induction de mélanges de nitrate et de chlorure d'ammonium contenant de l'acide libre. L'éva-

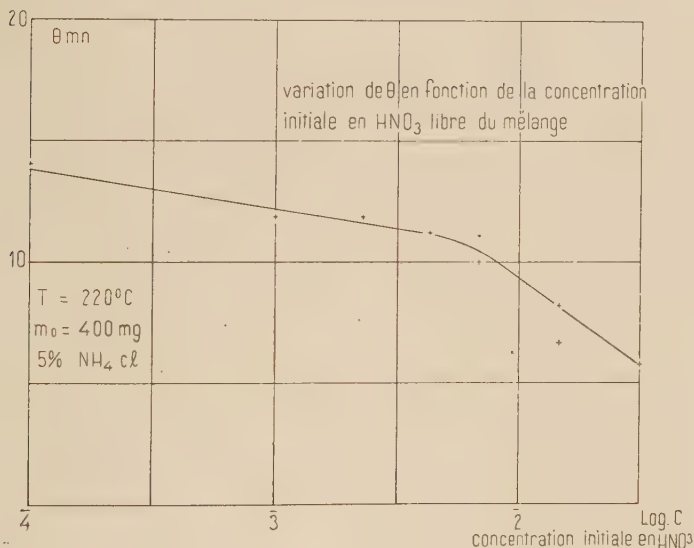


Fig. 10.

poration d'une partie de cet acide nous empêche de donner des résultats chiffrés sur les variations de θ en fonction de cette concentration, mais la période d'induction est assez fortement réduite (fig. 10). Aux basses températures les valeurs obtenues pour des mélanges acides se rapprochent de celles obtenues pour le sel pur, l'acide ayant probablement le temps de s'évaporer.

Une injection de $0,05 \text{ cm}^3$ d'acide nitrique pendant la période d'induction fait apparaître presque immédiatement la réaction. Un lent barbotage d'ammoniac (1 litre/heure) pendant plusieurs heures à 205° empêche toute réaction violente.

d) **Influence de la nature de l'halogénure.** — Les valeurs de θ obtenues en présence de divers chlorures sont voisines, quoique un peu plus dispersées, de celles obtenues avec NH_4Cl ; CuCl_2 et FeCl_2 , oxydés par tous les nitrates avec dégagement de chlore, ne donnent pas, pour cette raison, de période d'induction.

e) **Influence des conditions géométriques.** — Le fait que les mesures exécutées en analyse thermique différentielle et en thermogravimétrie concordent bien n'est pas suffisant pour affirmer l'indépendance des conditions géométriques. En effet, les échantillons sont contenus soit dans un creuset de 63 mm^2 de section (thermobalance), soit dans une couronne cylindrique de 50 mm^2 de section (analyse thermique), valeurs très voisines.

Nous avons fait des expériences avec des creusets de sections variables (20 à 900 mm^2). Il ne semble pas y avoir de variations significatives de θ .

f) **Influence de la nature et de la surface des parois.** — Nous avons effectué quelques enregistrements en ajoutant au mélange de nitrate et de chlorure d'ammonium un poids égal de billes de verre ou de silicagel. La période d'induction n'est pas affectée, mais les vitesses de décomposition le sont assez considérablement.

g) **Influence de la masse de l'échantillon.** — Nous avons fait des mesures de θ dans un assez grand intervalle de masses (10 mg - $6\,000 \text{ mg}$). Cependant, il est difficile, à température et section de creuset constantes d'opérer sur un aussi grand domaine de masses. Pour les petites valeurs, le phénomène s'estompe et disparaît, sans que la période d'induction varie tandis que les vitesses de perte de poids, au terme de la période d'induction diminuent et tendent vers celles du nitrate pur dans les mêmes conditions; cela rend imprécises puis impossibles les mesures. Pour les fortes valeurs au contraire, on atteint vite les limites de possibilité de la balance, poids trop lourd, creuset trop long, dépassant les dimensions de la zone isotherme du four.

Dans ces conditions, nous avons néanmoins cru remarquer une très légère tendance à l'augmentation de θ en fonction de la masse; ce phénomène paraît à la limite des erreurs de mesure. Il est probablement lié à la définition de la durée de la période d'induction, qui fait intervenir le moment où est atteinte la vitesse maximale de perte de poids.

h) **Conclusion.** — La période d'induction qui précède l'accélération dans la décomposition du nitrate d'ammonium par les halogénures est une fonction bien définie de la température. Elle est assez fortement réduite par la présence d'acide nitrique libre et dépend probablement

très peu de la masse de l'échantillon. Tels sont les seuls facteurs qui, dans nos conditions opératoires, nous ont paru agir sur la durée de ce phénomène préliminaire. Rappelons que nous n'avons constaté ce phénomène qu'en milieu fondu. La durée parfois très grande explique que certains auteurs aient nié l'action des chlorures à basse température (170° - 180° C), même à la teneur de 2 p. 100 (3) (80). Leurs expériences ont été de trop courte durée.

Il est remarquable que les vitesses maximales de perte de poids et d'élévation de température soient atteintes dans des temps très voisins pour des conditions opératoires très différentes ; cette constatation justifie *a posteriori* la définition un peu arbitraire de la période d'induction.

Les produits de la réaction. — On constate expérimentalement la présence de chlore, d'azote et de protoxyde d'azote durant la seconde phase de la réaction. Saunders a fait d'intéressantes études sur la composition de ces gaz. Étant donné l'importante proportion d'azote (70 p. 100 environ), ce gaz provient au moins en grande partie des réactions vives dont la phase liquide est le siège. Au cours de la troisième phase, la composition des gaz dégagés se rapproche de celle des gaz provenant de la décomposition du sel pur.

Il nous a paru intéressant de faire des analyses portant sur la composition de la phase liquide et sur celle des gaz dégagés pendant et après la période d'induction.

a) **Composition de la phase liquide.** — Au début, le liquide ne renferme que du nitrate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et des traces d'acide nitrique libre. Il ne contient pas de traces décelables de chlore. L'acidité initiale de nos échantillons est environ deux fois plus forte que celle des échantillons de nitrate pur. Nous dosons le chlore et l'acidité dans des échantillons de 1 g maintenus à température constante, dans des conditions identiques à celles de la thermogravimétrie (même creuset, même type de four) et brusquement plongés dans l'eau distillée froide au bout d'un temps donné. De la solution obtenue, amenée à volume connu, des parties aliquotes sont prélevées pour dosage, par des solutions titrées d'iodure de potassium et de thiosulfate de sodium N/100 pour le chlore, par une solution titrée de soude N/100 pour l'acide. Les résultats obtenus sont exprimés en milligrammes de chlore et d'acide nitrique.

Nous avons déjà publié (37 fig. 4) un exemple du résultat obtenu sur un échantillon de 1 g à 200° C. On constate que le chlore apparaît lentement au début, puis en quantités croissantes vers la fin de la période d'induction. On remarquera que la quantité de chlore libre ne dépasse pas 1 à 2 p. 1 000 de la quantité totale initiale de chlore. L'acide

nitrique apparaît plus tôt, en quantités importantes et rapidement croissantes. Cela confirmerait la réaction globale proposée par Saunders :



Ayant ainsi constaté la présence du chlore dans les gaz dégagés par la réaction, puis la formation au cours de la période d'induction de quantités croissantes de chlore en même temps que la vitesse de décomposition augmentait, nous avons pensé que le chlore pouvait intervenir dans le mécanisme de cette décomposition du nitrate d'ammonium. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons introduit de faibles quantités de chlore gazeux purifié dans du nitrate d'ammonium fondu. Le chlore contenu dans un appareil gradué est injecté par déplacement d'acide sulfurique pur, au travers d'un capillaire de 0,5 mm de diamètre (volume mort de 0,1 cm³). Nous avons réalisé de nombreuses expériences d'injection de volumes de 0,5 à 20 cm³ de chlore (¹), dans des échantillons de sel fondu de 1 et 2 g, à des températures de 180°, 200° et 220° C.

Dans tous les cas, sans aucune exception, l'injection de chlore a été suivie presque instantanément d'une élévation de température, de 0,5° à près de 20° C. A 180° C, par exemple, la période d'induction, normalement de 1,40 h environ, est réduite à une dizaine de secondes. Nous ne pouvons dire si ce retard est imputable à la réaction ou à la technique utilisée. La réaction dure peu, le chlore est entièrement chassé du liquide et la température décroît lentement. La réaction est plus régulière que dans le cas des mélanges de nitrate et de chlorure d'ammonium.

Nous avons cherché à étudier l'énergie dégagée, liée simplement à l'aire limitée par le pic et le prolongement de la droite de base. Les résultats ne sont pas très reproductibles. En effet, les conditions opératoires, en particulier la longueur dont plonge le capillaire d'introduction du chlore dans le nitrate d'ammonium fondu, sont difficiles à maintenir constantes.

Nous avons cependant fait plus d'une centaine d'expériences et pris les moyennes des résultats obtenus dans chaque cas. Dans nos conditions expérimentales l'énergie dégagée, c'est-à-dire la quantité de nitrate d'ammonium décomposée par l'action d'un volume donné de chlore, semble ne pas dépendre de la masse de l'échantillon de sel et dépendre peu de la température. On atteint assez rapidement la saturation : l'énergie dégagée croît très peu pour des volumes supérieurs à 5 cm³ ; il est, en effet, normal qu'une fraction de plus en plus importante du chlore traverse le liquide sans s'y dissoudre ni réagir (fig. II).

Nous avons vu que les mélanges de nitrate d'ammonium et de chlo-

(¹) Masse de 1,5 mg à 63 mg.

rures cuivrique ou ferreux ne donnaient pas de période d'induction, mais immédiatement le phénomène de décomposition accélérée, ensuite progressivement ralentie. Les mélanges de ces chlorures et de divers nitrates réagissent rapidement, dès 180°, pour donner un assez abondant dégagement de chlore, ce qui explique l'absence de période d'induction.

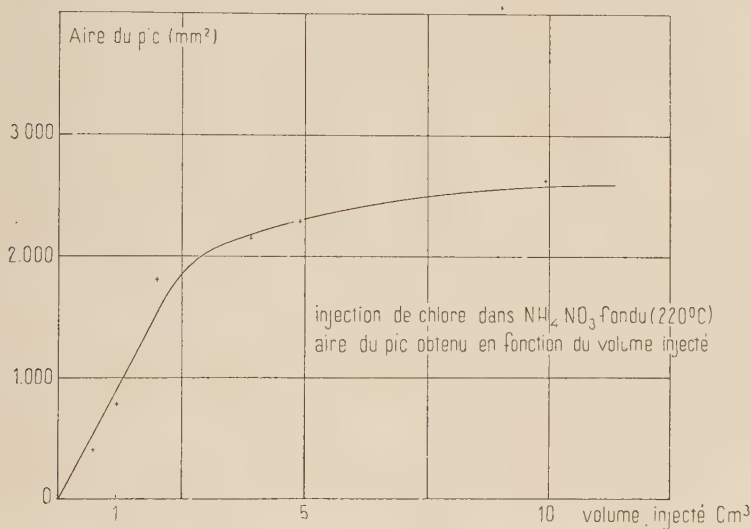


Fig. 11.

Une autre confirmation de l'importance du chlore comme produit intermédiaire de la réaction est donnée par le comportement des mélanges de nitrate d'ammonium et de deux halogénures, par exemple chlorure et iodure d'ammonium. Les enregistrements de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle sont analogues à ceux des mélanges ne contenant qu'un seul halogénure. Lorsque la concentration en halogénure de plus haut poids moléculaire n'est pas très faible, la période d'induction observée est voisine de celle que l'on trouverait s'il était seul. Mais au terme de cette période, les vitesses de perte de poids croissent plus rapidement et se rapprochent des vitesses observées avec l'halogénure le plus léger (fig. 12).

Ce phénomène s'explique bien si la formation d'halogène est une des étapes du mécanisme de l'action des halogénures sur le nitrate d'ammonium. Les réactions du type :



sont en effet très générales. C'est d'ailleurs dans l'espoir d'absorber le chlore dont nous avons montré la formation intermédiaire, que nous avons ajouté un second halogénure.

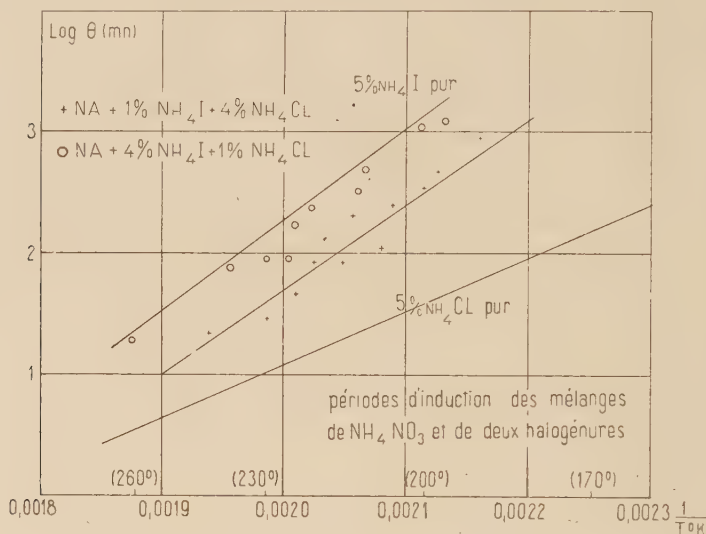


Fig. 12.

Nous avons ensuite cherché un corps qui absorberait irréversiblement le chlore. Nous avons utilisé l'hexachlorocyclopentadiène, C_5Cl_6 , incapable de donner de l'acide chlorhydrique par pyrolyse et dont les doubles liaisons conjuguées devaient permettre d'absorber une molécule de chlore par molécule. Les résultats ont été négatifs, le produit étant probablement oxydé par le nitrate d'ammonium fondu. La période d'induction est à peine augmentée, les vitesses de perte de poids sont comparables à celles obtenues avec le mélange sans hexachlorocyclopentadiène. Ce corps mélangé seul au nitrate d'ammonium donne des vitesses de perte de poids légèrement plus élevées que celles du sel pur. Il semble ne pas y avoir libération de chlore au cours de cette réaction d'oxydation, mais rupture des doubles liaisons et peut-être du cycle.

Les expériences faites en introduisant de l'urée ont également donné des résultats négatifs. Il semble que ce corps n'ait, au mieux, qu'une action stabilisatrice limitée à des conditions opératoires précises (42).

En conclusion, il semble que la quantité de chlore introduite ou formée soit un facteur très important de cette réaction. Sa vitesse pourrait être fonction de la masse ou de la concentration du chlore dans le nitrate d'ammonium fondu. Mais la quantité de chlore n'est pas seule à déter-

miner la réaction. Nous avons vu qu'en présence de chlorure l'injection de petites quantités d'acide nitrique la provoque presque immédiatement, tandis qu'un barbotage d'ammoniac la retarde indéfiniment. Une injection de 10 cm³ d'acide chlorhydrique gazeux dans du nitrate d'ammonium pur amène aussi, quasi instantanément, une réaction qui semble être la même que celle provoquée par le chlore. Ceci souligne la complexité du mécanisme.

b) Analyse des gaz pendant la période d'induction. — Notre appareil de prélèvement de gaz nous a permis d'effectuer des analyses sur des prélèvements faits à des intervalles rapprochés. Elles confirment ce que nous savions déjà. La réaction débute comme si le nitrate d'ammonium était seul, puis progressivement apparaissent les produits de la nouvelle réaction, en quantités croissantes. Les concentrations en azote et chlore passent au terme de la période d'induction par un maximum, puis décroissent assez lentement. Cette valeur maximale observée varie avec la concentration initiale en halogénure et avec la température. Ces concentrations gazeuses n'ont qu'un intérêt relatif, car elles sont des moyennes prises sur plusieurs minutes. Elles permettent seulement de suivre la vitesse de décomposition, mais ce procédé est très inférieur à la thermogravimétrie.

L'analyse quantitative de la totalité des produits dégagés par la réaction n'a pu être faite. Elle donnerait d'intéressants résultats sur la réaction globale due au chlore. En effet, les produits formés ne se dégagent pas simultanément, il y a un retard notable pour l'acide nitrique en particulier. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu réaliser correctement cette expérience, car il faut limiter les réactions en phase gazeuse et n'avoir cependant que de faibles volumes totaux de gaz à analyser ; il faut aussi condenser et doser l'acide nitrique et l'eau. De plus, le courant gazeux agit défavorablement sur la réaction, car il favorise l'évaporation des réactifs, du chlore en particulier.

Étude quantitative de la vitesse de décomposition. — L'analyse thermique montre qu'au terme de la période d'induction, la température de l'échantillon contenant l'halogénure s'élève et dépasse parfois de plusieurs dizaines de degrés celle du témoin, voisine de celle du four. Nous avons cherché, en thermogravimétrie, à avoir au contraire, un creuset aussi peu isolé que possible. L'élévation de température ne dépasse pas quelques degrés pour des vitesses de perte de poids inférieures à 10 mg/minute, ce qui permettrait alors des mesures aux vitesses inférieures.

Mais de plus, au cours de la réaction, il se dégage d'importantes quantités de chlore, si bien que les concentrations du liquide en Cl⁻ et en Cl₂ ne sont pas constantes et sont difficilement mesurables.

Une étude quantitative des variations de V au cours d'une expérience n'est donc pas possible, faute de connaître en même temps, les variations des conditions dans lesquelles se trouve placé l'échantillon et, en particulier, des concentrations en chlore.

Nous avons cependant étudié des relations empiriques reliant la masse initiale m_0 de l'échantillon, la concentration initiale c_0 , en chlorure, la température T du four et la section du creuset à la vitesse maximale V_M de perte de poids. Cette vitesse est, en effet, atteinte

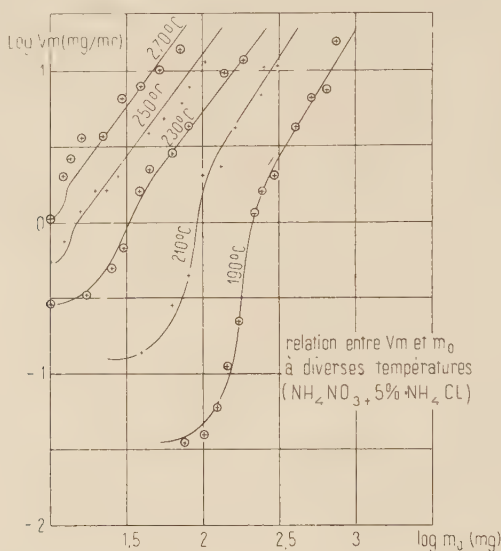


Fig. 13.

peu de temps après la fin de la période d'induction, à un moment où la masse totale et la concentration en chlore ont peu varié : la masse est toujours supérieure à $0,9 m_0$ et nous avons vu plus haut que le dégagement de chlore pendant la période d'induction était faible. La vitesse de décomposition diminue ensuite du fait des pertes en chlore.

Nous avons vérifié expérimentalement que nos conclusions s'étendaient également au bromure et à l'iodure d'ammonium. En réalisant les séries d'expériences mentionnées au tableau IV, nous avons étudié en particulier l'influence de la masse initiale, de la température, de la concentration initiale en chlorure, de la section du creuset, des parois et des diluants inertes.

a) **Influence de la masse initiale, masse critique.** — Si l'on porte sur un graphique $\text{Log } V_M$ en fonction de $\text{Log } m_0$, on obtient une courbe en S, asymptote à la courbe obtenue pour le nitrate pur. Le décrochement est si net que l'on peut définir une masse critique au-dessous de laquelle la perte de chlore (ou de centres actifs) est trop grande du fait d'un rapport surface/masse trop important. Dans nos conditions opératoires (creuset de 9 mm de diamètre intérieur, avec couvercle), la masse critique est liée à la température par la relation (fig. 14) :

$$m_c = 10^{-5,83} e^{\frac{17\,000}{RT}} \text{ mg.}$$

Pour des valeurs de m supérieures à m_c , la courbe obtenue est très voisine d'une droite; cette droite est sensiblement la même lorsque, pour une température donnée, on utilise diverses sections de creuset, donnant des masses critiques différentes.

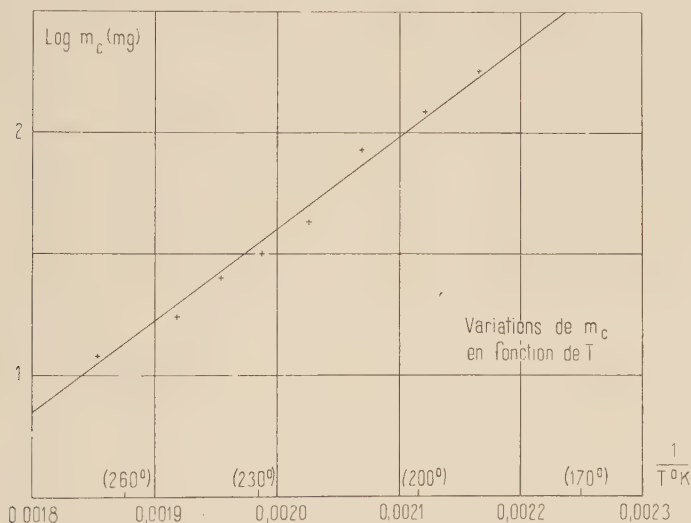


Fig. 14.

b) **Influence de la température.** — Pour des valeurs de m_0 supérieures à m_c , les courbes $V_M = f(m_0)$, correspondant à diverses températures, forment un faisceau de droites d'équation (fig. 13) :

$$V_M = 10^{7,5} e^{-\frac{22\,000}{RT}} m_0^{4,42} \text{ mg/mn}$$

expression empirique donnant, pour une valeur m_0 supérieure à m_c et une température T comprise entre 170° et 270° C, la vitesse maxi-

male de perte de poids de l'échantillon ; le résultat n'est valable que s'il est inférieur à 10 mg/minute. Cette expression étant empirique, l'exposant 1,42 n'est probablement pas un « ordre de réaction » réel.

Nous avons vu également que la masse critique est une fonction exponentielle de $1/T$.

c) **Influence de la concentration initiale en chlorure.** — Nous avons étudié à 210°, 230° et 250° C le comportement de sept mélanges contenant de 0,01 à 30 p. 100 de chlorure d'ammonium. Nous avons obtenu à chaque température un faisceau de sept droites, parallèles à celles dont nous avons parlé ci-dessus. A masse égale, c'est l'échantillon contenant 5 p. 100 de chlorure d'ammonium qui donne les vitesses de perte de poids les plus élevées.

d) **Influence de la section du creuset, des parois et des diluants.** — La surface libre du liquide, égale à la section du creuset, agit d'une façon importante sur la poursuite de la réaction, puisque d'elle dépend l'évaporation du chlore formé au sein du liquide. La masse critique correspondrait donc au rapport surface libre/masse tel que la vitesse d'évaporation du chlore soit égale à sa vitesse de formation pour la concentration initiale d'acide. Il conviendrait mieux alors de parler d'épaisseur critique pour ce phénomène ; mais il est possible aussi que les parois aient une influence sur cette réaction.

Nous avons donc étudié l'influence, sur la masse critique, de la section du creuset utilisé. Nous avons déterminé la valeur de m_c à 200° C sur des creusets en verre pyrex de 5, 9, 12, 22 et 34 mm de diamètre intérieur, correspondant à des sections de 20, 64, 113, 201, 380 et 907 mm². Les variations de m_c en fonction de s semblent montrer une influence des parois (fig. 15). Pour le vérifier nous avons déterminé la valeur de m_c obtenue en introduisant dans le mélange un poids égal de petites billes de verre pyrex qui plongent toutes dans le mélange fondu. La valeur obtenue est un peu plus de trois fois supérieure, ce qui prouve l'influence des parois sur le mécanisme ; les vitesses mesurées pour des masses supérieures à la masse critique sont elles-mêmes nettement inférieures à celles que l'on observe habituellement.

Pour essayer d'accroître encore la surface active, nous avons essayé d'incorporer au mélange une quantité égale de gel de silice microporeux. Ce produit était dégazé sous vide à 100° puis saturé de vapeur d'eau et dégazé à nouveau. Il ne devait donc conserver que de très petites traces d'acide chlorhydrique adsorbé. Les vitesses observées se sont révélées très supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions avec le mélange sans actigel. De plus, alors que l'actigel, comme les billes de verre, n'agit pas sur la décomposition du nitrate d'ammonium pur, nous assistons à la succession de trois phases :

- la période d'induction non modifiée par l'actigel ;
- au terme de cette période une vitesse de perte de poids plus rapide qu'en l'absence d'actigel et qui diminue progressivement ;
- puis la perte très rapide de la masse décomposable restant alors dans le creuset, soit environ 25 p. 100 de la masse totale de sel.

Il pourrait s'agir de gaz adsorbés par l'actigel et ensuite désorbés une fois tout le nitrate décomposé. Ce phénomène n'a pas lieu avec le sel pur, il ne s'agit donc pas de l'eau. Ce n'est pas non plus l'acide

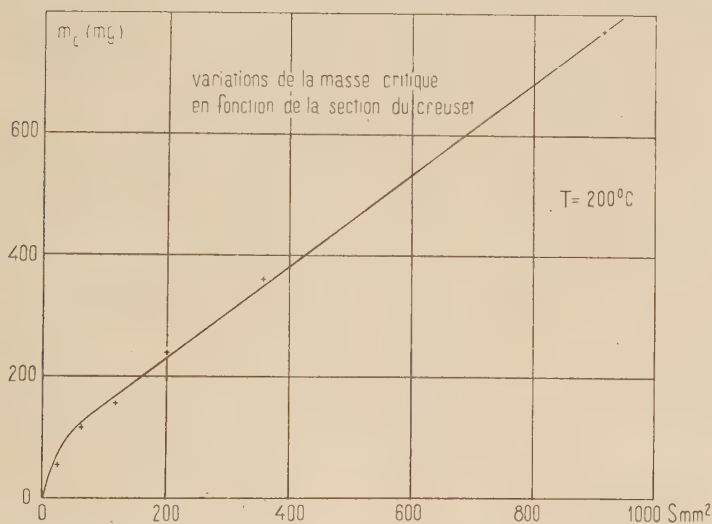


Fig. 15.

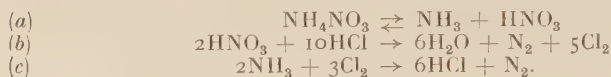
nitrique, car la réaction n'est pas ralentie, bien au contraire. D'ailleurs cette proportion de 25 p. 100 est très élevée. Seule probablement une absorption de l'eau aurait pu l'expliquer.

On ne peut donc éliminer l'hypothèse d'une catalyse hétérogène des réactions développées en présence de chlore dans le nitrate d'ammonium liquide.

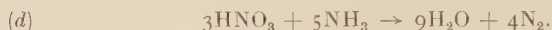
Mécanisme de la réaction. — Les résultats des études exposées ci-dessus nous amènent naturellement à penser qu'il s'agirait d'une décomposition catalysée par le chlore, auto-catalytique dans la mesure où l'un des produits de cette réaction augmente la quantité de catalyseur en jeu, en contribuant à le régénérer. Tramm et Velde pensaient que le chlore était réduit par l'ammoniac en acide chlorhydrique (82), puis réoxydé par l'acide nitrique en chlore. Comme il

faut plus d'ammoniac pour la réduction que d'acide nitrique pour l'oxydation, le mélange s'acidifierait progressivement ; ainsi, une quantité de chlore croissante serait mise en jeu par ce mécanisme. Les produits gazeux dégagés entraînant du chlore avec eux, la masse s'épuiserait progressivement en chlore, ce qui arrêterait la réaction.

Globalement celle-ci pourrait s'écrire :



La résultante de cette série de réactions hypothétiques se ramène à :



Cette réaction est précisément celle que proposa Saunders pour expliquer l'action du chlore ; elle est très probable car elle est la seule des réactions nombreuses proposées pour rendre compte de la décomposition du nitrate d'ammonium qui donne de l'azote sans oxydes d'azote. Or, on constate justement l'absence totale de ces gaz. Mais la suite des réactions proposées par Tramm et Velde n'est pas un mécanisme cinétique et ne peut représenter que très imparfaitement la réalité. L'ordre très élevé des réactions écrites est un premier obstacle qui pourrait être levé par l'étude des réactions (b) et (c) ; mais si (c) est la réaction bien connue du chlore sur l'ammoniac, la réaction (b) diffère profondément des réactions classiques de l'eau régale qui conduisent à des chlorures de nitrosyle. Ces corps ne sont pas stables dans les conditions où la réaction est étudiée, ils se dissocient en chlore et oxyde azotique. Or, ce gaz n'a jamais été trouvé parmi ceux dégagés par la décomposition du nitrate d'ammonium sous l'influence des chlorures. Il s'agirait donc d'un nouveau mode d'action entre les deux acides, stade intermédiaire entre les réactions de l'eau régale à froid et l'absence de réaction observée dans le mélange des deux vapeurs (61).

Les réactions (a) à (c) supposent la coexistence d'importantes quantités d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'ammoniac, ce qui paraît peu vraisemblable. L'acidification progressive du mélange qu'implique la réaction (d) et que l'expérience confirme, semble donc condamner l'hypothèse de Tramm et Velde, puisque selon la réaction d'équilibre (a) la présence de quantités croissantes d'acide nitrique devrait diminuer la quantité d'ammoniac libre. Or, l'acide nitrique agit nettement comme accélérateur. Il a un rôle important dans le déclenchement de la réaction qui se produit d'autant plus vite et est d'autant plus rapide que sa concentration est plus élevée.

Le ralentissement que l'on observe en fin de décomposition, loin de confirmer l'hypothèse de Tramm et Velde, vient l'infirmier par les conditions dans lesquelles il se produit : il est d'autant plus tardif et plus lent que la concentration en acide nitrique est plus forte. Ce ralen-

tissement est dû, en effet, à l'évaporation progressive hors de la phase liquide du chlore, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique.

Pour ces raisons, il nous paraît nécessaire de faire intervenir directement le nitrate d'ammonium dans le mécanisme.

Le chlorure et le nitrate d'ammonium mélangés en phase liquide semblent ne pas réagir s'ils sont maintenus rigoureusement purs ou en présence d'un excès d'ammoniac. Au contraire, en présence de traces d'acide nitrique ou chlorhydrique, il se produit une réaction violente et autocatalytique. Les deux acides semblent avoir une action très analogue. Mais ils sont liés par l'équilibre :



de sorte qu'il est difficile de dire si l'un d'eux seulement est actif et lequel. On ne peut non plus atteindre par des dosages les concentrations en chacun des acides, on ne mesure que l'acidité totale. Mais les deux acides pourraient fort bien être équivalents.

On peut, en effet, proposer un mécanisme qui parte de l'un ou l'autre des membres de l'équation (e) et tienne donc compte de ces deux constatations :

— le nitrate d'ammonium intervient directement dans les réactions ;

— il en est de même de l'un au moins des acides nitrique et chlorhydrique.

Ce mécanisme n'est qu'une hypothèse, mais il nous paraît plausible.

La réaction démarrerait par oxydo-réduction entre l'un des acides et le sel d'ammonium de l'autre :



L'acide hypochloreux formé réagirait immédiatement sur le nitrate d'ammonium (l'hypochlorite d'ammonium se déshydratant spontanément, un équilibre analogue à (e) ne paraît pas possible) :



Mais on pourrait également avoir :



ou encore :



suivie de :



Le même résultat est obtenu par une autre voie.

La décomposition de la chloramine est rapide dès la température ordinaire ; elle est fort complexe et s'écrit globalement :



L'ensemble de ces réactions est équivalent à :



On retrouve bien la réaction globale (d) par suite de la recombinaison de l'ammoniac dégagée par (h) avec l'acide nitrique en excès. Le chlore se formerait par suite de la réaction :



l'équilibre étant déplacé par l'évaporation du chlore et de l'eau formée. L'injection de chlore gazeux ferait démarrer le mécanisme à la fois par les réactions (f) et (g), l'acide hypochloreux étant formé par l'intermédiaire de l'équilibre (i), grâce à l'eau formée par la décomposition du sel pur.

Ce mécanisme, malgré son caractère hypothétique, à l'avantage de rendre compte de la plupart des faits actuellement connus. Le point le plus délicat est le passage par la chloramine. Une étude spectrographique que nous n'avons pu entreprendre, montrerait peut-être ce qu'il en est. Étant donné la grande instabilité de ce corps, il est possible qu'une suite de réactions remplace (g) et (h) pour aboutir au même résultat.

TABLEAU III — Valeurs de θ (mn).

T °C	Cl ⁻	Br ⁻	Br ⁻ + Cl ⁻	I ⁻	I ⁻ + Cl ⁻	I ⁻ + Br ⁻
160	290	—	—	—	—	—
180	92	—	370	—	—	—
200	34	725	110	1 260	1 000	1 000
220	14	160	35	290	240	250
240	6	40	12	75	70	75
260	2,5	10,5	—	20	20	—

TABLEAU IV

Température °C	Domaine de concentration NH_4Cl p. 100	Domaine total de masse mg
170	5	
190	5	80-1 250
200	5	40-1 250
210	0,01 ; 0,05 ; 0,2 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30	40-1 000
220	5	20-1 400
230	0,01 ; 0,05 ; 0,2 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30	20-1 000
240	5	10-1 000
250	0,01 ; 0,05 ; 0,2 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30	10-1 000
270	5	10- 400

On aurait pu aussi envisager un mécanisme ionique, mais si la conductivité électrique du nitrate d'ammonium fondu est assez importante, les mesures que nous en avons faites montrent qu'elle ne semble pas présenter de variations notables pendant la période d'induction, ce qui nous a conduit à écarter cette hypothèse.

CHAPITRE V

Action des composés du chrome.

L'action des composés du chrome, observée depuis longtemps déjà (2) (7) (64) (73) (77) (78) (79) (80) (86), reste encore mal connue. Nous avons étudié les vitesses de décomposition de mélanges de nitrate d'ammonium avec divers composés du chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrPO_4 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans un domaine de composition allant de 0,01 à 5 p. 100 de chrome.

Nous avons déjà publié sur ce sujet quelques observations qualitatives (38). Originellement la présente thèse rendait compte de nos expériences et des résultats quantitatifs qui en découlent. La stricte réglementation du volume des thèses publiées par les *Annales de Chimie* nous a conduit à détacher ce chapitre qui, vu son importance, fera l'objet d'une publication séparée.

Nous donnons cependant ci-dessous un bref résumé de nos conclusions :

— L'action du chrome est sensible même aux teneurs de 0,01 p. 100 Cr, dès que le mélange est fondu.

— Sauf lorsque sont réunies deux de ces trois conditions :

- faible température ($< 185^\circ \text{C}$ environ) ;
- faible masse initiale (dépend du diamètre du creuset) ;
- faible teneur en chrome ($< 0,1$ p. 100 environ),

les valeurs mesurées de la vitesse de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium catalysée par le chrome sont bien représentées par :

$$V = 10^{12,24} e^{-\frac{24\,000}{RT}} \sqrt{\frac{\mu^3}{m}} \text{ mg/sec,}$$

où μ est la masse (milligrammes) de chrome dissous :

m est la masse (milligrammes) de nitrate d'ammonium à l'instant t .

— Les valeurs plus faibles observées pour la vitesse de décompo-

sition avec certains composés tels que Cr_2O_3 , CrPO_4 et $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ s'explique par leur solubilité limitée dans NH_4NO_3 fondu.

— Dans tous les cas on constate la présence dans le liquide du chrome dans ses deux états d'oxydation Cr_{III} et Cr_{VI} .

— Les analyses des gaz dégagés montrent que la réaction globale s'écrit :



l'acide nitrique étant presque entièrement dissocié dans les conditions de la réaction.

Diverses expériences faites pour tenter d'élucider le mécanisme de cette réaction ne permettent encore aucune conclusion.

CONCLUSION

Les principaux résultats nouveaux apportés par cette thèse sont résumés ci-après :

Chapitre premier. — L'étude de la décomposition du nitrate d'ammonium par thermogravimétrie nous a permis de mettre en lumière diverses précautions qui doivent être prises dans l'application de cette méthode aux réactions nettement exothermiques ou endothermiques ; ces précautions concernent particulièrement la détermination de la température des échantillons qui peut différer notablement de celle de l'atmosphère du four.

Une concordance satisfaisante a été établie entre :

— d'une part, les résultats d'une méthode de calcul *a priori* de la température réelle des échantillons, lorsque l'on connaît la vitesse de réaction et l'effet thermique ;

— d'autre part, les résultats expérimentaux de détermination des températures à l'intérieur de l'échantillon, en fonction du temps, aussi bien sur le nitrate d'ammonium pur que sur le nitrate d'ammonium contenant des sels de chrome.

Il va de soi, en conséquence, que pour les réactions très rapides, l'incertitude croissante des corrections vient limiter l'intérêt de la thermogravimétrie.

Chapitre II. — Une étude de la décomposition du nitrate d'ammonium pur a permis de séparer complètement la décomposition de l'évaporation et des réactions consécutives en phase gazeuse ; elle a donné les valeurs en fonction de la température, de la constante de vitesse de la décomposition ; cette réaction est du premier ordre dans

tout le domaine étudié. Les seuls produits de cette décomposition sont l'eau et le protoxyde d'azote. Contrairement à ce qui a été avancé par plusieurs auteurs, l'acide nitrique seul est sans action.

La réaction de décomposition en phase vapeur conduit, au contraire, à la formation de quantités plus ou moins importantes d'acide nitrique et d'azote.

Chapitre III. — Nous avons étudié l'influence des divers composés minéraux sur la décomposition du nitrate d'ammonium. Un grand nombre de ceux-ci sont sans action. Certains donnent des réactions d'oxydation ou de double décomposition. Seuls, jusqu'à présent, les composés du cobalt, du chrome et ceux qui sont susceptibles de libérer des halogènes ou des hydracides halogénés donnent des réactions nettement catalytiques. Les composés du manganèse, du nickel et du cuivre semblent donner des réactions de même nature, mais leurs vitesses très faibles rendent impossible leur étude par la méthode utilisée.

L'étude de l'action du cobalt montre la superposition de deux réactions complexes différentes, dont l'une prédomine au début et l'autre à la fin de la décomposition de l'échantillon.

Chapitre IV. — Nous avons étudié l'influence des halogènes sur le processus de décomposition du nitrate d'ammonium. Ces corps conduisent à une réaction différente de la décomposition du sel pur au cours de laquelle se dégagent de l'azote, de l'acide nitrique et de la vapeur d'eau, accompagnés d'acide chlorhydrique et de chlore. Cette réaction présente une période d'induction durant laquelle le mélange s'acidifie progressivement, tandis qu'il se forme de petites quantités de chlore libre. L'introduction d'acide nitrique dans le mélange provoque, immédiatement cette fois, la réaction, de même que l'injection d'acide chlorhydrique ou de chlore gazeux dans du nitrate d'ammonium pur. Ces trois corps jouent donc un rôle important dans le mécanisme de la réaction. Celui que nous proposons, quoique hypothétique, rend compte de tous ces phénomènes.

Chapitre V. — L'étude quantitative de l'action des composés du chrome sur la décomposition du nitrate d'ammonium a permis d'établir une expression de la vitesse de décomposition en fonction de la température et des masses de chrome et de nitrate d'ammonium en présence. La concordance, entre les résultats expérimentaux et calculés, que nous avons établie montre que cette expression peut être généralisée hors du domaine où, les mesures isothermes étant possibles, elle a pu être établie. L'analyse des produits de la réaction montre qu'elle conduit principalement à l'azote et à l'acide nitrique ; on trouve aussi des traces de divers oxydes d'azote. Quoique ce corps n'ait pu être mis en évidence, l'acide perchromique pourrait être un des intermédiaires du mécanisme de la réaction.

Cette étude avait commencé dans le but de résoudre certaines contradictions bibliographiques. Elle nous a conduit à étudier des réactions qui se sont trouvées jouer un rôle bien plus important, présenter une bien plus grande complexité que nous le prévoyions.

Aussi les conclusions de cette thèse s'appliquent-elles encore essentiellement à la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Pour les autres systèmes comportant du nitrate d'ammonium en mélange avec diverses impuretés, nos résultats, en ce qui concerne les mécanismes des décompositions catalytiques du nitrate d'ammonium, devront certainement être complétés par d'autres travaux.

Il apparaît cependant, dès à présent, que les deux principales réactions catalytiques étudiées par nous, soit avec les halogènes, soit avec le chrome, conduisent à une même réaction d'ensemble :



Il semble assez remarquable que cette réaction globale soit la même que celle déjà rencontrée par P. Montagne (58) dans la décomposition catalytique en présence de noir de platine des solutions aqueuses de nitrate d'ammonium.

Dans tous les cas l'action catalytique a pour résultat de faire évoluer le système de façon à assurer la diminution maximale possible ΔG de l'enthalpie libre, c'est-à-dire de conduire au système résultant le plus stable.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ACWORTH. — *J. Chem. Soc.*, 1875, **28**, 828.
- (2) ANDRIETH (L. F.) et SCHMIDT (M. T.). — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1934, **20**, 221.
- (3) ARANOVA (S. I.) et LUNSKAYA (Z. N.). — *J. Chem. Ind.*, Moscou, 1931, **8**, n° 18, 23.
- (4) BAILEY (W. A.). — *Rapport du Groupe Britannique de Travail sur le Nitrate d'Ammonium*. Londres, Home Office.
- (5) BELYAEV (A. F.) et KHARITON (Y. B.). — *Compte Rendu Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1945, **48**, 256-258.
- (6) BERTHELOT (M.). — *C. R.*, 1876, **82**, 932; *Matières explosives d'après la thermochimie*. Paris, 1883.
- (7) BLINOV. — *J. Chem. Ind. U.R.S.S.*, 1937, **14**, 1151-1153.
- (8) BOLDYREV et ALEKSEMKO. — *Zhur. Priklad. Khim.*, 1956, **29**, 1316.
- (9) BÖTTGER. — *J. Chem. Soc.*, 1879, **36**, 103.
- (10) BRACONIER (F.-R.-F.) et DESEMME (H.). — *Explosifs*, 1952, n° 1, 34-36.
- (11) BURNS (J.), SCOTT (G.), JONES (G. W.) et LEWIS (B.). — *U. S. Bureau of Mines, R. I.* n° 4 994, 1953.
- (12) CASTNER (J. B.) et KIRST (W. E.). — *Br. U. S.* 2 111 276.

- (13) CHAMANDARIAN (O.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, fasc. 11-12, 975.
- (14) COCHET-MUCHY (B.) et PARIS (R.-A.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, **19**, 245.
- (15) COOK (A. H.) et TALBOT (E. L.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, n° 5, 1098-1102.
- (16) COOK (M. A.), MAYFIELD (E. B.) et PARTRIDGE (W. S.). — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 675.
- (17) COOK (M. A.) et TAYLOR (Abegg.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1956, **48**, 1090.
- (18) DAVIS (R. O. E.). — *U. S. Dept. Agr.*, 1945, C **719**.
- (19) DAVIS (R. O. E.) et HARDESTY (J. O.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 59-63.
- (20) DAVIS (R. O. E.) et HARDESTY (J. O.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 1298-1303.
- (21) DAVIS (T. L.) et ABRAMS (A. J. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1043.
- (22) DEFFET (L.). — *Explosifs*, 1952, n° 1, 27.
- (23) DELSEMME (H.). — *C. R.*, 1950, **230**, n° 21, 1858-1860.
- (24) DUVAL (C.). — *Thermogravimetric Analysis*. Londres, 1954.
- (25) EARLY et LOWRY. — *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 1387.
- (26) ELLIOTT (M. A.). — *U. S. Bureau of Mines, R. I. n° 4* 244, 1948.
- (27) FEICK (G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5858-5860.
- (28) FEICK (G.) et HAINER (R. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5860-5863.
- (29) FEICK (G.) et HAINER (R. M.). — *Nature*, 1954, **173**, 1188.
- (30) FINDLAY (A.) et ROJEBOURNE (C.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, **41**, 58-59.
- (31) FRIEDMAN (L.) et BIGELEISEN (J.). — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, n° 10, 1325-1331.
- (32) GATEHOUSE. — *J. Chem. Soc.*, 1877, **32**, 112.
- (33) GAWTHROP. — *Army Ordnance*, 1925, **6**, n° 31, 47-50.
- (34) GORDON (S.) et CAMPBELL (C.). — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1102.
- (35) GUICHARD (M.). — *C. R.*, 1942, **215**, 20.
- (36) GUIOCHON (G.) et JACQUE (L.). — *C. R.*, 1957, **244**, 771.
- (37) GUIOCHON (G.) et JACQUE (L.). — *C. R.*, 1957, **244**, 1927.
- (38) GUIOCHON (G.) et JACQUE (L.). — *C. R.*, 1957, **245**, 164.
- (39) HAID (A.) et KOENEN (H.). — *Sprengtechnik*, 1952, n°s 10-11, 196-198.
- (40) HAID (A.) et KOENEN (H.). — *Chemiken Zeitung*, 1952, **76**, 471-475.
- (41) HAINER (R. M.). — *Chem. and Eng. News*, 1954, 3956.
- (42) HERQUET (M. L. H.). — *Explosifs*, 1952, n° 1, 29-33.
- (43) HERQUET (M. L. H.). — Communication au 21^e Congrès de Chimie Industrielle. Numéro spécial, 76.
- (44) JONES (E.). — *Army Ordnance*, 1924, **5**, n° 27, 559-602.
- (45) JONES (E.) et KERR (F.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1949, **68**, 31.
- (46) KAISER (R.). — *Angewandte Chemie*, 1935, **48**, 149.
- (47) KEENAN (A. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1379-1380.
- (48) KINTZ (G. M.), JONES (G. W.) et CARPENTER (C. B.). — *U. S. Bureau of Mines, R. I. n° 4* 245, 1948.

- (49) KLEIN (B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1474.
(50) KLEVK (V. A.) et KASKINA (Y. D.). — *J. Chem. Ind.*, Moscou, 1938, **43**, 408.
(51) KRETZCHMAR (W.). — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1934, **219**, 17.
(52) KUMMER (J. T.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2559.
(53) KURCHATOV. — *Annuaire Fac. Sci. Phys. Math.*, Sofia, Chimie, 1952, **47**, 125 et 143.
(54) KURTEPOV (M. M.) et AKINOV (G. V.). — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1952, **87**, 93.
(55) LAFFITTE (P.). — *Orient. Tech. Fr.*, **2**, 1947, 53-54.
(56) LAFFITTE (P.) et PARISOT. — *C. R.*, 1935, **203**, 15.
(57) MILLICAN (I. L.), JOSEPH (A. F.) et LOWRY (T. M.). — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 959.
(58) MONTAGNE (P.). — *C. R.*, 1945, **221**, 663.
(59) NIVET. — *J. Chem. Soc.*, 1880, **38**, 700.
(60) PARRY et CORNINGS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, 557-560.
(61) PASCAL. — *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Paris, 1956, **10**.
(62) PERNAN et SAUNDERS. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 841.
(63) PICKRING. — *Chem. News*, **38**, 267.
(64) ROBERTSON (A. J. B.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1948, **67**, 221.
(65) SAUNDERS (H. L.). — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 698.
(66) SCOTT (G. S.) et GRANT (R. L.). — *U. S. Bureau of Mines, I. C. n° 7 463*, 1948.
(67) SCOTT (W. W.) et LEECH (W. D.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1927, **19**, 170.
(68) SHAH (M. S.) et OZA (T. M.). — *J. Chem. Soc.*, 1932, 725.
(69) SHERRICK (J. L.). — *Army Ordnance*, 1924, **4**, n° 22, 237-241.
(70) SHERRICK (J. L.). — *Army Ordnance*, 1924, **4**, n° 23, 329-333.
(71) SHERRICK (J. L.). — *Army Ordnance*, 1924, **4**, 394-400.
(72) SHEVCHENKO et AVILOVA. — *Zavodskaya Lab.*, 1955, **21**, 462.
(73) SHIDLOVSKIJ (A. A.). — *Trudy Moskov Khim. Tekhnol. Inst. im D. I. Mendeleeva*, 1956.
(74) SISLER (J.) et JIRIK (F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1344.
(75) SPINDLER (H.). — *Industrie Chimique*, 1947, 167.
(76) TAYLOR (J.). — *Br. U. S. 2 159 234*, 1923.
(77) TAYLOR (J.). — *Ind. Chem.*, 1948, **24**, 289.
(78) TAYLOR (J.) et SILLITO (G. P.). — *On combustion flame and explosion phenomena*. Univ. of Wisconsin Madison, 3^e Symposium, 1947, 572.
(79) TAYLOR (J.) et WHEISTONE (J.). — *Br. U. S. 2 434 872*.
(80) TOSCHIACHI SHIRAI et TOSHIO ISHIBASHI. — *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 1956, **6**, 45-48.
(81) TORSNEV (N. S.). — *J. Chem. Ind.*, Moscou, 1936, **43**, 102.
(82) TRAMM (H.) et VELDE (H.). — *Angewandte Chemie*, 1934, **47**, 782.
(83) VELEY. — *J. Chem. Soc.*, 1883, **43**, 370.
(84) VOGT (M. J.). — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 683.

- (85) WHETSTONE (J.) et HOLMES (A. W.). — *Ind. Chem.*, 1947, **23**, 717.
- (86) WHETSTONE (J.) et TAYLOR (J.). — *Br. U. S.* 2 455 205.
- (87) WOOD (B. J.) et WISE (H.). — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 693.
- (88) Anonyme. — *Génie Civil*, 1947, **74**, 458-459.
- (89) Anonyme. — *Underwriters Laboratories Inc. Bull. of Research*, 1947, n° 39.
- (90) Anonyme. — *Chem. Eng. News*, 1947, **25**, 2143.
- (91) *Rapport du Groupe de Travail Britannique du Nitrate d'Ammonium.*
Londres, Home Office, 1951.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes d'identification et de dosage
des isotopes naturels.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 juin 1958,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

